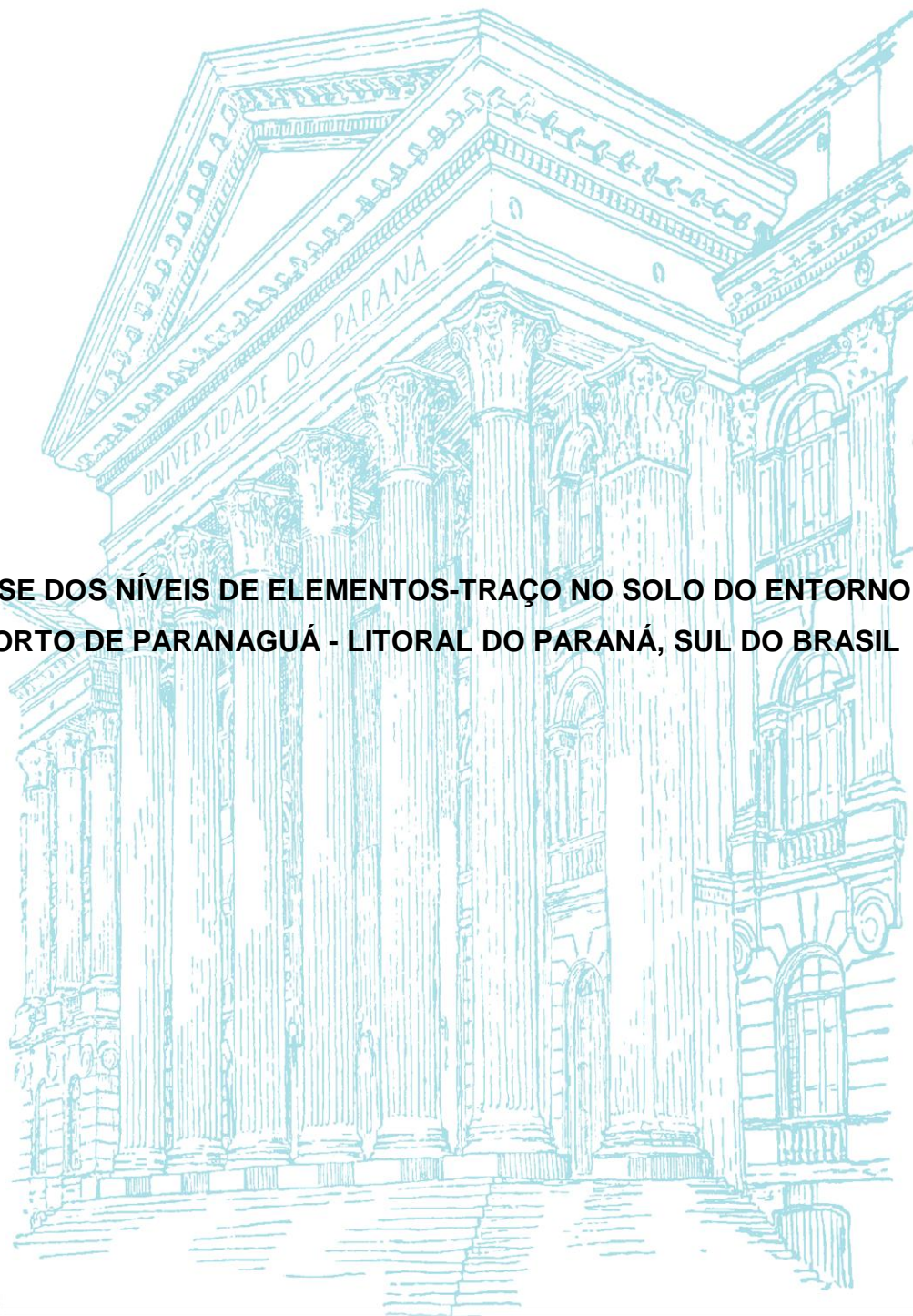


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANILO MARTINS TEIXEIRA

**ANÁLISE DOS NÍVEIS DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO DO ENTORNO DO
PORTO DE PARANAGUÁ - LITORAL DO PARANÁ, SUL DO BRASIL**



MATINHOS

2016

DANILO MARTINS TEIXEIRA

**ANÁLISE DOS NÍVEIS DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO DO ENTORNO DO
PORTO DE PARANAGUÁ - LITORAL DO PARANÁ, SUL DO BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Desenvolvimento Territorial Sustentável no curso de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial Sustentável da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Everson da Silva

MATINHOS

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte
Biblioteca da Universidade Federal do Paraná - Setor Litoral
Marcos Vinicius Fidencio CRB9/1811

T266 Teixeira, Danilo Martins
 Análise dos níveis de elementos-traço no solo do entorno do Porto de
Paranaguá – litoral do Paraná, sul do Brasil / Danilo Martins Teixeira; orientador
Luiz Everson da Silva. – 2016.
 94 f.

 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná – Setor Litoral,
Matinhos/PR, 2016.

 1. Contaminação do solo. 2. Contaminação ambiental.
3. Solo – litoral do Paraná. 4. Litoral do Paraná (Brasil). 5. Desenvolvimento
territorial sustentável. I. Dissertação (Mestrado) – Programa do Mestrado em
Desenvolvimento Territorial Sustentável. II. Título.

CDD – 344.04634




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor LITORAL
Programa de Pós Graduação em DESENVOLVIMENTO TERRITORIAL SUSTENTÁVEL
Código CAPES: 40001016081P3


TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em DESENVOLVIMENTO TERRITORIAL SUSTENTÁVEL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **DANILO MARTINS TEIXEIRA**, intitulada: **"ANÁLISE DOS NÍVEIS DE ELEMENTOS TRAÇO NO SOLO DO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ - LITORAL DO PARANÁ, SUL DO BRASIL."**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

MATINHOS, 27 de Junho de 2016.


Prof LUIZ EVERSON DA SILVA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof LUCIANO FERNANDES HUERGO
Avaliador Interno (UFPR)


Prof VALENTIM DA SILVA
Avaliador Externo (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, como grande arquiteto do Universo e que me conduziu até este momento;

Aos meus pais e irmãos, pela paciência, compreensão e confiança;

Aos meus Avós, Casturina Felix Martins e Guido Paulino Martins *in memoriam*;

À Lauriane Guidolin Guedes, que tanto me ajudou, minha eterna companheira, pela paciência, companheirismo e amor incondicional;

Aos Professores do programa, Edmilson C. Páglia, Luiz Everson da Silva, Wanderlei do Amaral e Liliane Tiepolo, pela fé, atenção e motivação;

Aos professores Diomar Augusto de Quadros e Rodrigo Arantes Reis pelo apoio nas horas mais difíceis dentro do laboratório.

Aos demais professores do programa de Mestrado, meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

Aos Servidores Técnicos dos Laboratórios Didáticos da UFPR-Setor Litoral: Flávio Barreto e Gilnei Machado Rosa, pelo apoio, confiança e tantos ensinamentos. Sem falar naquela xícara de café nos intervalos;

Ao Servidor Técnico de Laboratório de Laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR Flori Roberto Margraf Barberi, por todo ensinamento e atenção demonstrados, como um mestre na arte do Espectrofotômetro de Absorção Atômica;

Aos colegas de turma, companheiros de loucuras e devaneios de cada aula.... meu muito obrigado.

RESUMO

O Brasil, em função de sua grande capacidade produtiva, se destaca no cenário de exportação e importação mundial de produtos agrícolas. O Sul se destaca como principal exportador nacional destes produtos. Contudo, o crescente aumento na produção, utiliza insumos agrícolas, fertilizantes, corretivos defensivos e outros. Nos fertilizantes estão presentes elementos químicos que podem ser divididos em categorias de acordo com a sua funcionalidade para as plantas. Nesse contexto, a contaminação do solo provocada pela aplicação excessiva de fertilizantes, requer um monitoramento constante. Paranaguá, como cidade portuária, tem em sua economia, uma dependência da atividade portuária, isso porque é responsável pelo fluxo econômico cada vez mais intenso. Partindo do pressuposto, surgem dúvidas com relação os níveis de contaminantes oriundos da operacionalização e do transporte no entorno do Porto de Paranaguá. Assim, o trabalho se baseou nos limites estabelecidos na **Resolução Nº 420/09** do CONAMA e pela **Decisão de Diretoria Nº 045/14 CETESB**, que estabelecem os limites de concentração de elementos-traço no solo. Por tanto, o trabalho analisou os níveis de contaminação dos elementos-traço, Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), no solo do entorno do Porto Dom Pedro II em Paranaguá, PR. Só podemos pensar modelos de desenvolvimento sustentável se levarmos em conta as dimensões do social, território, cultura, economia e da política. Com base na divisão da área afetada pela operacionalização do porto, utilizando metodologias de coleta, preparo de amostras, digestão do solo de acordo com a US.EPA 3050b, foi possível determinar que os sujeitos das áreas de estudo, estão expostos rotineira e continuamente à contaminações por elementos-traço, de acordo com as épocas do ano e o os ciclos das safras. Foi possível observar e comparar com a unidade de Testemunha que, em determinadas épocas do ano, há aumento nos níveis de concentração de elementos-traços no solo mas, de uma forma geral, pode-se dizer que os blocos apresentam concentrações de elementos da seguinte forma: Bloco Residencial $Zn > Cr > Cu > Pb > Ni$ para o Bloco Intermediário $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni$, e para o Bloco Industrial $Zn > Pb > Cr > Ni > Cu$. Concluímos que este estudo serviu para avaliar a concentração de elementos-traço no solo como parâmetro para novos estudos sobre os casos de contaminação em decorrência da atividade portuária.

Palavras-chave: Elementos-traço, Contaminação, Solo, Saúde, Ambiente.

ABSTRACT

The Brazil, due to its large capacity, is featured in the export scenario and world imports of agricultural products. The South stands out as the main national exporter of these products. However, the increasing production uses agricultural inputs, fertilizers, pesticides and other correctives. Fertilizers are present in chemicals that can be categorized according to their function for the plants. In this context, soil contamination caused by excessive fertilizer application, requires constant monitoring. Paranaguá, as a port city has in its economy, a dependence on the port activity, because it is responsible for the increasingly intense economic flow. Then, questions arise regarding the levels of contaminants resulting from the operation and transportation in the vicinity of the Port of Paranaguá. Thus, the work was based on the limits set forth in **Resolution No. 420/09** of **CONAMA** and the **Decision of Directors No. 045/14** of **CETESB**, establishing the limits of concentration of trace elements in the soil. Therefore, the study analyzed the levels of contamination of trace elements, Lead (Pb), Copper (Cu), Chromium (Cr), Nickel (Ni) and Zinc (Zn) in the soil of the Port area. We can only think of models of sustainable development if we take into account the dimensions of social, territory, culture, economy and politics. Based on the area of the division affected by the operation of the port using methods of collection, sample preparation, soil according to the digestion US.EPA 3050B, we determined that the subjects of the study areas, are exposed routinely and continuously contamination by trace elements, according to the seasons and the cycles of the seasons. It was possible to see and buy with the witness of unity that at certain times of the year there is an increase in concentration levels in the soil, but in general we can say that the blocks presents concentrations of elements as follows Residential Block Zn> Cr> Cu > Pb> Ni for Intermediate Block Zn> Cu> Pb> Cr> Ni and Industrial Block Zn> Pb> Cr> Ni> Cu. Therefore, this study serves as a parameter for new studies on cases of contamination as a result of port activity.

Keywords: Trace elements, Contamination, Soil, Health, Environment.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ACESSO RODOVIÁRIO AO PORTO DE PARANAGUÁ.....	42
FIGURA 2 - ACESSO FERROVIÁRIO	43
FIGURA 3 - ÉPOCAS DE PLANTIO.....	46
FIGURA 4 - DESTINO DAS CARGAS DE FERTILIZANTES	47
FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DO CANAL DAS MARÉS	51
FIGURA 6 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA.....	52
FIGURA 7 - ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DO LABORATÓRIO DA UFPR.....	58
FIGURA 8 – GRÁFICO COM AS MEDIÇÕES DO pH NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.	63
FIGURA 9 - GRÁFICO DAS MEDIÇÕES DE pH NO SOLO, EM DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.	63
FIGURA 10 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.....	66
FIGURA 11 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015	66
FIGURA 12 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.....	69
FIGURA 13 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO, (mg/kg) NO SOLO, EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015	69
FIGURA 14 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.....	72
FIGURA 15 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015	72
FIGURA 16 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.	75

FIGURA 17 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.	75
FIGURA 18 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.....	77
FIGURA 19 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NÍVEL DE TOXICIDADE DE ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇOS.....	45
TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DO SOLO.	53
TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DO POTENCIAL DE pH, EM CaCl_2 0,01 M, DO SOLO DA ÁREA DE ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.....	62
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*	65
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE ZINCO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*	68
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*	71
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*	74
TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO DE CROMO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*.....	77
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO EM (mg/kg) DOS VALORES ORIENTADORES PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO DO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.	80

LISTA DOS QUADROS

QUADRO 1 - FONTE DE ENTRADA DOS ELEMENTOS-TRACO NO SOLO.....	23
QUADRO 2 - FONTES POLUIDORAS E AS CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS CAUSADAS PELA EXPOSIÇÃO	31
QUADRO 3 - CAMPANHAS DE CAMPO.....	56

LISTA DE SIGLAS

ANDA	-	Associação Nacional para a Difusão de Adubos
ALL	-	América Latina Logística
ANTAQ	-	Agência Nacional de Transportes Aquaviários
APO	-	Área de Porto Organizado
APPA	-	Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina
BANESTADO	-	Banco do Estado do Paraná
CEPAL	-	Comissão Econômica para América Latina e Caribe
CETESB	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CTC	-	Capacidade de Troca de Cátions
CV	-	Coeficiente de Variação
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GPS	-	Geo Position System
FAAS	-	Espectrofotômetro da Absorção atômica com Chama
FEP	-	Floresta Estadual do Palmito
IAP	-	Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA	-	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
IBGE	-	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
TFSA	-	Terra Fina Seca ao Ar
UTM	-	Universal Transversa de Marcator
VQRs	-	Valores Referência de Qualidade
VP	-	Valor de prevenção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1.A SUSTENTABILIDADE NAS DINÂMICAS TERRITORIAIS	18
2.2.VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE	21
2.3.ELEMENTOS-TRAÇO	22
2.3.1. Elementos essenciais	24
2.3.1.1. Níquel (Ni)	24
2.3.1.2. Zinco (Zn)	25
2.3.2. Elementos não essenciais	25
2.3.2.1. Chumbo (Pb)	26
2.3.2.2. Cobre (Cu)	27
2.3.2.3. Cromo (Cr)	28
2.4.EFEITOS NA SAÚDE	28
2.4.1. Substâncias tóxicas	28
2.4.2. Bioacumulação de elementos-traço	29
2.5.VALORES DE PREVENÇÃO	32
2.6.DINÂMICA NO SOLO E NA ÁGUA	33
2.7.CARACTERIZAÇÃO DA PLANÍCIE LITORÂNEA	37
2.8.CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	39
2.8.1. Paranaguá	39
2.8.1.1. Breve histórico	39
2.8.1.2. Caracterização Geográfica de Paranaguá	40
2.8.2. O Porto de Paranaguá	41
2.8.2.1. Breve histórico	41
2.8.2.2. Localização	41
2.8.2.3. Acesso Rodoviário ao porto	42
2.8.2.4. Acesso Ferroviário	43
2.9.ESTUDO DO CASO dos FERTILIZANTES	44

2.10. CARACTERÍSTICAS DA MOVIMENTAÇÃO DE <i>COMMODITIES</i>	45
2.10.1. Movimentação de Fertilizantes	46
2.10.2. Movimentação de Soja em Grãos.....	48
2.10.3. Movimentação de Farelos.....	48
2.10.4. Movimentação de Milho	49
2.10.5. Movimentação de Trigo	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1.DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO	50
3.1.1. Caracterização Geral Área da Bacia Canal das Marés	50
3.1.1.1. Localização e Caracterização do Canal das Marés.....	50
3.1.1.2. Caracterização Geográfica	50
3.1.2. Campanhas de Campo	51
3.1.3. Caracterização dos pontos de monitoramento	52
3.1.3.1. Bloco A (Residencial)	54
3.1.3.2. Bloco B (Intermediário)	54
3.1.3.3. Bloco C (Industrial)	54
3.1.3.4. Bloco D (Testemunha).....	55
3.2.ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS	57
AMOSTRAS DE SOLO	57
3.2.1. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS	57
AMOSTRAS	57
3.2.2. PREPARO DO EQUIPAMENTO DE LEITURA	58
3.2.3. Limite de detecção do equipamento	59
3.3.TRATAMENTO DOS DADOS	60
3.3.1. Análises Estatísticas.....	60
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	61
4.1.pH	61
4.2.ELEMENTOS ESSENCIAIS	63
4.2.1. Concentração de Níquel (Ni)	63
4.2.2. Concentração de Zinco (Zn)	67

4.3. ELEMENTOS NÃO ESSENCIAIS	69
4.3.1. Concentração de Cobre (Cu).....	69
4.3.2. Concentração de Chumbo (Pb)	73
4.3.3. Concentração de Cromo (Cr).....	76
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
6 REFERENCIAL	85
7. ANEXOS	92

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, em função de sua grande capacidade produtiva, se destaca no cenário de exportação e importação mundial como um dos maiores exportadores de produtos agrícolas e importadores de insumos para a cadeia produtiva de grande escala. Neste contexto, a região Sul se destaca como principal exportador nacional com 32,65% do total exportando, principalmente, no ramo de cereais, leguminosas e oleaginosas que, juntas, somam 40,5%, além de grãos para consumo direto e pescado. Em função da elevada capacidade de produção agrícola, o Brasil é considerado o sequeiro do mundo e ocupa cargo de destaque no fornecimento de *commodities*. (ELIAS et. al. 2014).

Contudo, para justificar o crescente aumento na produção, tanto para abastecer o mercado interno, quanto para exportação, houve um aumento na demanda de fertilizantes e aditivos, ambos impulsionados cada vez mais pela dependência do uso e consumo de produtos agrícolas. Mesmo que para isso, não seja necessário a utilização de tantos insumos agrícolas como adubos, corretivos defensivos e outros, haja visto que cada vez mais os sistemas de produção orgânico e/ou de base agroecológica dão conta de suprir as demandas locais e de abastecimento com alimentos saudáveis e economicamente sustentável. Porém, a demanda por pesquisas, regulamentação, fiscalização, distribuição pode ser considerada proporcional a falta de incentivo por parte das esferas governamentais.

O porto Dom Pedro II, mais comumente conhecido como porto de Paranaguá, localizado no litoral sul do Brasil, é líder nacional entre os portos exportadores de produtos do complexo de soja, que inclui grão, farelo e óleo de soja. Estes tem origem, principalmente, no estado do Paraná e estados da região Centro-Oeste do Brasil, sendo que em 2012 foram exportados 5,1 milhões de ton. de farelo de soja. Esse produto é o quarto mais movimentado pelo porto – atrás apenas de fertilizantes, grão de soja, dos quais, destina-se predominantemente à China (cerca de 70% do total), e contêineres. (UFSC, 2013).

Contudo, as perdas de grãos sólidos geram prejuízos econômicos e socioambientais, os quais, em função da falta de pesquisa na área, são pouco discutidos pela ciência. Nesse sentido, é provável que, ao longo do tempo, ocorra na condição territorial local, alguma discrepância entre o que é considerado natural e o que é tolerável. Isso pode ser em decorrência das falhas no sistema de transporte de

cargas, no sistema de escoamento superficial ou nos sistemas de limpeza das vias públicas, pois, o material sólido desperdiçado, após atrito de diferentes formas, se tornam pequenas partículas que, em suspensão, são carregadas pelo ar ou pela água por áreas imensuráveis.

O pH é a principal variável que afeta a mobilidade dos metais pesados no solo, ou na absorção pelas plantas. Os solos que se encontram nas zonas de clima quente e com altas taxas de precipitação pluviométrica, são em sua maioria, de acordo com Meuer et. al. (2012) ácidos, ou seja, com pH menor que 5, mesmo que os materiais de origem (rochas e outros) não tenham reação ácida em contato com a água. Ainda segundo os autores, a adição de fertilizantes no solo também podem ocasionar a redução do pH. Para Teixeira (2008, p. 40) o pH é o principal causador de mudanças na composição da solução do solo. Geralmente os solos tropicais e subtropicais apresentam pH naturalmente menor que 5. Boa parte dos solos da região litorânea são arenosos devido ao predomínio de sedimentos marinhos, a Planície Litorânea segundo Bigarella (1946), possui grande potencial de perda de elementos-traço por lixiviação.

Partindo do pressuposto da dependência vital que temos do uso solo e de água com boa qualidade, livre de contaminantes, potável, que possibilite a produção agrícola, aquícola ou hidropônica, além do consumo direto, surgem dúvidas com relação os níveis de contaminantes oriundos da operacionalização e do transporte no entorno do Porto de Paranaguá. Assim, o trabalho se baseia nos limites máximos estabelecidos na **Resolução Nº 420**, de 28 de Dezembro de 2009, (BRASIL, 2009), pois tal documento, leva em consideração a existência de áreas contaminadas que podem configurar sério risco à saúde pública e, concomitantemente, ao meio ambiente. Além da necessidade de prevenir a contaminação do solo e das águas subterrâneas, que são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento público e o desenvolvimento ambientalmente sustentável entre outros.

Assim, parte do estabelecido no Art. 6º, onde, define que

[...] VIII - Investigação confirmatória: etapa do processo de identificação de áreas contaminadas que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação. (BRASIL, 2009, p. 03)

Certamente, há um crescimento nas pesquisas com relação ao à quantificação e a poluição causada por contaminantes em sedimentos e na água, com muitos dados sobre os impactos que causam no ambiente e suas complexas relações com as atividades econômicas, mas, nem sempre envolvem os seres vivos e as pessoas do entorno desse processo. De acordo com Gonçalves (2008):

Os metais pesados podem ocorrer naturalmente nas águas, porém em baixas concentrações, o aumento dessas concentrações é provocado, principalmente, por despejos de origem industrial, uso de fertilizantes e pesticidas, escoamento urbano, dentre outros. A poluição dos corpos hídricos geralmente ocorre em áreas urbanizadas, sendo que são encontrados níveis significativos de metais em águas de drenagem urbana e os metais comumente encontrados são: zinco, chumbo, cobre, cádmio, cromo e níquel. (GONÇALVES, 2008, p. 15).

Em função do nível de toxicidade de alguns elementos contaminantes, pode interferir nas atividades pesqueiras, principalmente os ribeirinhos e pescadores e demais comunidades tradicionais que têm a sua principal fonte de recurso para a manutenção e, principalmente, a sobrevivência fortemente associadas aos corpos hídricos.

Com base no exposto, este trabalho teve por finalidade analisar os níveis de contaminação de elementos-traço, Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), no solo do entorno do Porto Dom Pedro II, onde, à partir deste, será possível refletir acerca dos impactos ambientais e também na saúde humana. Nessas áreas, é provável que sejam encontrados diferentes níveis de contaminantes, pois, a operacionalização do porto, interfere direta e indiretamente na dinâmica do local, com produção e acúmulo excessivo de resíduos sólidos oriundos do processo de transporte entre a área de descarga no porto até os armazéns e/ou consumidor final. Isso, afeta diretamente na preservação e manutenção da vida em diferentes ecossistemas. São efeitos colaterais das atividades produtivas, externalidades que movimentam um sistema baseado na movimentação de minerais de uma região, estado ou país.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A SUSTENTABILIDADE NAS DINÂMICAS TERRITORIAIS

A complexidade que o porto traz consigo é bem mais evidente quando observamos pelo prisma da dimensão espacial na qual ele está envolvido, bem como as interfaces de poder às quais sua organização e desenvolvimento gerou ao longo do tempo. De acordo com Abrahão (2011):

A transformação do Porto de Paranaguá em um elemento importante no sistema portuário brasileiro esteve vinculada à combinação de estratégias tanto federais, como estaduais. Tais estratégias envolveram objetivos propriamente econômicos, como a alavancagem do potencial exportador, bem como políticos no que se refere à integração territorial, e mesmo geopolíticos no sentido de garantir a posição brasileira no jogo de forças da bacia do rio da Prata. Nesse sentido, o projeto Corredores de Transporte/Exportação tornou-se peça fundamental na congregação dos objetivos territoriais. Um dos três corredores planejados pelo governo federal em 1971 foi o “Corredor Paraná” cujo porto é o de Paranaguá, que passou a ser especializado na exportação graneleira. (ABRAHÃO, 2011, p. 19).

Paranaguá, como cidade portuária, tem, em sua economia, uma dependência quase que vital da atividade portuária, isso porque é responsável pelo fluxo econômico cada vez mais intenso, porém em desacordo com a capacidade de geração de empregos, assim, tal processo, induz à separação entre cidade e porto. Fato este que pode ser observado em todas as cidades que apresentam as mesmas configurações de dinâmicas territoriais. De uma certa forma, a falta de investimentos, incentivos, de infraestrutura entre outros, quando pensamos localmente, podem até mesmo ser considerados como fatores de maximização dos impactos da modernização tecnológica.

Ambientalmente, a descarga de resíduos sólidos, não apenas portuários, sem o devido tratamento, podem carregar consigo, contaminantes que tendem à parar nos corpos d’água e, em consequência disso, podem promover alterações significativas nos processos físicos, químicos e biológicos.

Para Sousa (2009), as alterações são divididas em duas categorias: efeito do ambiente sobre o metal e efeito do metal sobre o próprio ambiente, assim, enquanto “a primeira categoria enfatiza condições nas quais as águas receptoras podem influenciar o comportamento e a toxicidade dos metais”, na segunda o efeito do metal atinge diretamente “na resposta biológica”. Dependendo das condições ambientais, o

metal pode variar a densidade, a diversidade, a estrutura da comunidade e a composição das espécies de populações existentes no ambiente aquático, ocasionando desequilíbrios ecológicos. (SOUSA J. K., 2009).

Segundo Souza et. al. (2011), a urbanização desordenada consome espaço natural, e ao fazer isso impermeabiliza significativamente o solo, altera o fluxo e o balanço hídrico das águas urbanas e perturba o funcionamento do sistema de drenagem existente.

A sustentabilidade territorial exige que sejam levadas em conta as dinâmicas ecossistêmicas do território. Tanto as dinâmicas naturais quanto antropogênicas, caso contrário, este “modelo de desenvolvimento”, baseado na lógica mercadológica, gera atritos entre a sociedade e mercado, além de aniquilar as potencialidades de crescimento e desenvolvimento. Isso acaba resultando, primeiramente, no desgaste tangível e intangível dos ambientes naturais e, posteriormente, da vida como um todo. A contaminação nos ecossistemas gera efeitos colaterais coletivos, externalidades negativas de caráter ambiental, social e cultural. Segundo Leff (2009):

... várias externalidades ambientais são traduzidas em custos sociais não “internalizadas” pelas empresas, o que exige a conjugação das políticas macroeconômicas e da normatividade jurídica a um conjunto de ações sociais. (LEFF, 2009, p. 109).

A lógica produtivista que “internaliza” os lucros e “externaliza” os impactos socioambientais, está intensificando e adiantando a deterioração entrópica dos ecossistemas sociais e naturais. Mediante uma série de ações e de mudanças de algumas ideologias produtivistas do sistema capitalista, é plausível uma relação menos impactante tanto na sociedade quanto no meio ambiente. Assim Zhouri; Laschefski, (2010), discorrem sobre o mascaramento das atividades como “esverdeamento empresariado”, em que:

... a maior parte das ações ambientalistas tem se concentrado nos esforços para uma espécie de “pedagogia” voltada para o esverdeamento empresariado, ou seja, estratégia de convencimento junto ao empresariado para a adoção de planos de gestão ou manejo ambiental [...]. (ZHOURI; LASCHEFSKI, 2010).

De acordo com Sachs (2007), o desenvolvimento sustentável está baseado nos pilares “social-ambiental-territorial-econômico-político”, levando à compreender de que o conceito implica na interdisciplinaridade desses diversos campos. Para Romeiro (2012):

[...] o conceito de desenvolvimento sustentável em sua roupagem mais recente como economia verde reflete essa problemática na medida em que incorpora a necessidade de adoção de parâmetros de sustentabilidade tendo em conta o risco ambiental [...] (ROMEIRO, 2012, p. 62).

Além disso, vale salientar que a ação antrópica alterou de forma significativa a dinâmica hídrica na Bacia hidrográfica de Paranaguá, mais exatamente na desembocadura dos rios e na região portuária, alterando o curso natural, favorecendo o crescimento populacional em áreas de mangue, e a diminuição da reprodução d flora e fauna que tinha, nessas áreas, seu refúgio e ambiente natural para a reprodução. Estas ações antrópicas, causaram e ainda causam conflitos ambientais espaciais, que, segundo Zhouri; Laschefski (2010):

Os conflitos ambientais espaciais abrangem aqueles causados por efeitos ou impactos ambientais que ultrapassam os limites entre os territórios de diversos agentes ou grupos sociais, tais como emissões gasosas, poluição da água etc. [...] conflitos que não surgem em torno de disputas territoriais entre grupos com modos distintos de apropriação ou produção do espaço [...]. (ZHOURI; LASCHEFSKI p. 21, 2010).

A poluição e, conseqüentemente, os impactos ambientais não são, na grande maioria dos casos, mensuráveis e tangíveis, mas fica a cargo dos principais atores afetados, percebê-los e, quando possível, reagir de acordo com suas condições sociais, culturais e organizativas. Na maioria das vezes, as comunidades de baixa renda são, segundo Acsehrad et. al., (2009), forçadas a aceitar níveis significativos de risco para terem melhores oportunidades de emprego e moradia, mesmo que isso as deixe a uma distância temerária de indústrias químicas, lixões ou usinas nucleares. Ainda segundo o autor, enquanto os males ambientais puderem ser transferidos para os mais pobres, a pressão geral sobre o ambiente não cessará (ACSELRAD et al., 2009, p. 147).

2.2. VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE

Todos os elementos ocorrem de forma constante e ordenada na natureza, portanto, os níveis existentes no ambiente local, em função dos processos de intemperismos¹ das rochas e, conseqüentemente, o processo de formação do solo, devem ser considerados quando forem avaliados os prováveis agentes de interferência antrópica. Além disso, se apresentam de diferentes formas químicas que podem facilitar o processo de transporte e transformação, até mesmo no potencial de toxicidade e bioacumulação.

Os elementos que tem ação química tóxica no meio ambiente e nos seres vivos, tem despertado cada vez mais o interesse dos estudos na área ambiental. Isso se deve, em boa parte, ao fato de que não possuem caráter de biodegradação, ou seja, degradado naturalmente por ação biológica, sendo bioacumuláveis, apresenta efeito acumulativo no organismo, e bioconcentráveis, concentra-se no organismo, isso é o que determina sua permanência em todos os ciclos biogeoquímicos globais, nos quais, a água é um dos principais carreadores. (BOECHAT, 2014; BUSCHLE, 2013; CAMPOS, 2001; CETESB, 2014).

O nível de uma substância tóxica no ambiente depende da quantidade que é adicionada e dos processos que influenciam sua transformação e transporte. Podemos classificar esses elementos por suas características ecotoxicológicas, como elementos essenciais, ou seja, sua atuação é benéfica para o organismo, como é o caso do o Níquel e Zinco, como elementos não essenciais ou microcontaminantes ambientais, como Arsênio, Chumbo e Cádmio entre outros, e elementos que, ao mesmo tempo são essenciais e microcontaminante, como é o caso do Cromo e do Zinco. Assim, o Zinco pode ser enquadrado em duas classes porque, em pequenas concentrações, é essencial para o metabolismo dos seres vivos, já em grandes concentrações, se torna um poluente para o meio ambiente. (BUSCHLE, 2013; DUFFUS, 2002; GUILHERME; MARCHI, 2007; OGA, 2003).

A distribuição dos elementos nos diversos tipos de solo, podem ser usada para estimar a sua biodisponibilidade ou predizer contaminações do ambiente. (KUMMER et al., 2011, p. 2006).

¹ Intemperismo é um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que levam a alteração física e química das rochas expostas às condições do ambiente.

O escoamento superficial dos metais e, conseqüentemente, da toxicidade que é carregada, desperta interesse, pois estas substâncias não podem ser transformadas quimicamente ou ser destruídos. (GONÇALVES, 2008).

A Resolução **CONAMA Nº 420**, de 28 de dezembro de 2009, dispõe sobre os critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e, também, estabelece as diretrizes para o gerenciamento ambiental das áreas contaminadas por estas substâncias em decorrência das atividades antrópicas. Em acordo com esta resolução, no artigo 8º, há a necessidade da obtenção dos Valores de Referência de Qualidade (VQRs) individualmente para cada estado da federação (BRASIL, 2009).

Até o momento, no estado do Paraná, não há uma definição de VQRs, que são as concentrações de determinada substância no solo ou na água subterrânea. Para elementos-traço no solo, isso impossibilita a verificação de impactos ambientais causados por atividades antrópicas como atividades residenciais, de aterros sanitários, em especial as de mineração, agrícolas ou portuárias. Para Buschle (2013), se deve levar em consideração a divisão do Paraná para respeitar

As grandes variações entre suas cinco regiões fisiográficas (Planície Litorânea, Serra do Mar, e Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos) em termos geológicos, climáticos, hidrológicos, geomorfológicos e de classes de solos. Esse procedimento permitiria a determinação dos VRQs para elementos-traço para cada região, o que tornaria os 4 monitoramentos de solos de áreas antropizadas pelo órgão ambiental do estado mais precisos e confiáveis (BUSCHLE, 2013, p. 03).

2.3. ELEMENTOS-TRAÇO

Apesar de muito usada, a expressão "metais traço" ou "metais pesados", não é bem definida, pode-se substituir por "micronutrientes" ou "microelementos". Em outras palavras, o termo "metais pesados" tem sido utilizado de forma inconsistente. O termo "heavy metal" ainda não foi definido por qualquer órgão competente como International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e, esta prática, tem levado à confusão geral sobre o significado do termo. O uso inconsistente do termo "metais pesados" reflete inconsistência na literatura científica. (DUFFUS, 2002).

Embora existam diferentes abordagens sobre o tema com diferentes conceituações, para este trabalho, o qual está inserido no programa de Desenvolvimento Territorial Sustentável, optou-se pela utilização do termo elemento-

traço, corroborando com Meuer (2000, p. 154), que denomina-os como “elementos-traço”, pois estão presentes na litosfera em concentrações menores que 0,1% p/p e podem apresentar grau de toxicidade para os organismos vivos.

Os elementos-traço são encontrados naturalmente no solo em concentrações inferiores às consideradas tóxicas ao organismo. Entretanto, estudos apontam que em áreas de complexos industriais urbanos e em áreas de agricultura altamente tecnificada, são encontradas altas concentrações de solos contaminados com As, Cd, Hg, Ni e Pb. (COSTA et. al., 2012, p.202).

Contudo, para alguns autores, o termo apresenta uma definição ambígua. Como aponta Boechat (2014, p. 4), podem ser definidos como elementos que possuem densidade superior a 5 ou 6 g/cm³ ou com número atômico maior que 20. Para Buschle (2013, p. 01) define elementos químicos com ocorrência natural inferior a 0,1 dag/kg de solo, compreendendo aqueles considerados essenciais (como Cu, Zn, e Se) e não essenciais (como Pb, Cd, e As), de acordo com a funcionalidade ou não em sistemas biológicos. Para Costa et. al. (2012, p. 206) são encontrados no solo em concentrações que variam de µg a mg/kg.

Outros autores definem as classificações de elemento-traço como aquele que pode ser encontrado em baixas concentrações, em frações de massa em partes por milhão ou de menor ordem, ou, podem estar relacionadas com grupo de elementos que ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g/cm³, mas a densidade ou peso específico não é de grande importância em relação com a reatividade de um metal. (DUFFUS, 2002; PIRES, 2004; SOUSA J. K., 2009; GONÇALVES, 2008).

Costa et. al. (2012) mostra que os elementos-traço apresentam diferentes fontes de entrada nos solos como mostra o (QUADRO 1)

QUADRO 1 - FONTE DE ENTRADA DOS ELEMENTOS-TRACO NO SOLO

FONTE	CONTAMINANTE
Deposição de rejeitos industriais (galvanoplastia, baterias pigmentos, ligas metálicas, fertilizantes, tintas de tecelagem, produtos farmacêuticos, mineração, termelétrica, metalurgia e etc.)	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Fertilizantes e agrotóxicos	Cd, Cr,Cu, Hg, Zn
Lodos de estações de tratamento de esgoto, lixo urbano domiciliar, resíduos da indústria do couro, e de agroindústrias (de alimentos, frigoríficos, combustíveis, fibras, sucos, óleos vegetais e etc.)	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Deposição atmosférica	Cd, Pb, Zn

Fonte: adaptado de (COSTA, et. al., 2012, p.203)

2.3.1. Elementos essenciais

Os microelementos considerados essenciais ou micronutrientes são aqueles que colaboram nos processos metabólicos e, conseqüentemente, na manutenção da vida de muitas espécies. Dentre eles classificamos Cobre, Manganês, Níquel e o Zinco, como vitais e, ao mesmo tempo, contaminantes. (GONÇALVES, 2008, p. 25).

2.3.1.1. Níquel (Ni)

Com número atômico 28, o Níquel é um metal branco-prateado, maleável, possui grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação. Os minerais de Níquel são: os sulfetos (millerita e pentlandita (FeNi_9S_8)), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos com número de oxidação variando de -1 a +4. O número de oxidação, indica o número de elétrons que um átomo ou (íon) perde ou ganha para adquirir estabilidade química. Os compostos de níquel são estáveis, tendo particular interesse o carbonilo Ni (CO)₄, líquido incolor muito volátil que se utiliza na niquelagem de diversos materiais. (GONÇALVES, 2008, p. 25; SILVA et.al, 2001).

Uma das principais fontes de alteração nos níveis de Níquel no solo, está diretamente ligado à utilização de biossólidos, logo de esgoto oriundo de estações de tratamento, na agricultura, cujo uso, ao mesmo tempo em que pode promover melhorias nas características químicas no solo, pode se tornar contaminante. (ROVEDA et al., 2014, p. 819).

No caso do Ni com pH entre 3,6 e 6,4 sua solubilidade varia de 40 a 50%. (GONÇALVES, 2008, p. 53; SILVA et.al., 2005; SHEN et.al, 2001). O Níquel é utilizado na quebra da uréia, pois, no processo de liberação de Nitrogênio, o elemento desempenha papel essencial para a enzima uréase, além de auxiliar as plantas na absorção de ferro. Contudo, não foram identificados sintomas de deficiência de Ni em plantas e no solo e, conseqüentemente, não houve a necessidade de produzir fertilizantes como fonte de Ni. (TROEH; THOMPSON, 2007, p. 447)

2.3.1.2. Zinco (Zn)

O Zinco, é um dos elementos-traço que, dependendo da concentração no solo e a condição de exposição, pode ser essencial ou contaminante. É encontrado em alguns alimentos e na água potável, em forma de sais ou de complexos orgânicos. A exigência diária de Zinco para seres humanos em fase adulta é de 15-20 mg/dia. Embora os níveis do Zinco na água de superfície e escoamento superficial normalmente não excederem 0.01 e 0.05 mg/L, respectivamente, as concentrações na água da torneira podem ser muito mais elevadas em consequência da dissolução do zinco das tubulações. (GONÇALVES, 2008; SILVA et.al, 2001). Segundo Moreira; Moreira, (2004, p. 121), o zinco pode antagonizar os efeitos neurotóxicos do chumbo.

O Zinco é um elemento químico essencial para as pessoas, colaborando no funcionamento do organismo, é necessário para cicatrização dos ferimentos, intervém nas percepções do sabor e olfato. A deficiência pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, inclusive acne, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, perda de peso, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido do olfato. (GONÇALVES, 2008).

Ele se solubiliza na faixa de pH ácido, onde em pH próximo de 7, apresenta uma solubilidade superior a 40% e solubilidade máxima só em pH de aproximadamente 2. (GONÇALVES, 2008, p. 53; SILVA et.al., 2005; SHEN et.al, 2001). Além disso, tem a sua concentração diminuída na solução do solo com o alagamento, pois tem a facilidade de formar compostos de baixa solubilidade como hidróxidos, carbonatos e sulfetos, fato este que explica, em partes, a diminuição do elemento em solos alagados. (SOUSA, et.al., 2012, p.193).

2.3.2. Elementos não essenciais

Os elementos não essenciais, são aqueles que não são vitais para sobrevivência de espécies animais e vegetais, não apresentam função alguma no metabolismo desses seres e, quando estão em concentração elevada, podem provocar efeitos negativos ao organismo de seres vivos.

2.3.2.1. Chumbo (Pb)

O Chumbo é, relativamente, abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média no solo de 10 a 20 mg/kg. É um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, possui boa condutibilidade térmica, assim, grande parte do Chumbo utilizado na indústria é originada do processo de reciclagem.

É um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo, na sua interação com a matéria viva, apresenta tanto características comuns a outros elementos quanto algumas peculiaridades como gerar desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos, os quais envolvem vários sistemas de órgãos e atividades bioquímicas, como os sistemas gastrintestinal e reprodutivo que, no caso dos homens, afeta a morfologia e contagem dos espermatozoides. Já no caso das mulheres, em complicações via placenta, pois atravessa a barreira placentária, pode causar danos fetais e, por isso, existem fortes evidências de que esse metal afeta não somente a viabilidade do feto, mas também seu desenvolvimento. (GONÇALVES, 2008; SILVA et. al., 2001; MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Em adultos, após exposição excessiva, ou mesmo acidental, os sintomas podem ser de neuropatia periférica, atacando os nervos periféricos (mãos e pés), com sintomas semelhantes aos da diabetes, como dores, sensação de alfinetadas, dormência e fraqueza, e a nefropatia crônica, ou seja, doença nos rins que pode levar à insuficiência renal. Os efeitos sobre o nervo ótico e o sistema auditivo, também têm sido atribuídos à exposição ao chumbo. Alguns autores relatam que, diversos estudos demonstram a relação entre a anemia e a intoxicação por chumbo, onde ocorre,

[...] inibição da síntese da hemoglobina [...], [...] animais deficientes em ferro têm a absorção do chumbo aumentada, porém o tratamento com suplementos de ferro diminui a excreção do chumbo, um fator que poderia exacerbar a toxicidade do chumbo enquanto suavizaria os efeitos da deficiência de ferro. (MOREIRA; MOREIRA, 2004, p. 122).

Ainda segundo os autores, em crianças, os efeitos críticos atingem o sistema nervoso, como desvios de comportamento. A toxicidade do chumbo na infância pode ter efeitos permanentes, como menor grau de inteligência e deficiência cognitiva. A exposição pode começar ainda no útero, caso a mãe tenha chumbo em seu

organismo, e aumentar após o nascimento, através de inúmeras fontes. (MOREIRA; MOREIRA, 2004, p. 121).

A solubilidade do chumbo se inicia à pH inferiores à 5, com mesma curva de variação. No entanto para valores de pH entre 2 e 3 o grau de solubilidade deste elemento apresenta 80% de solubilidade. (GONÇALVES, 2008, p. 53; SILVA et.al., 2005; SHEN et.al, 2001). Em pH de 6 a 8, o chumbo precipita-se na forma de carbonato (PbCO_3), fosfato (PbPO_4) e sulfato (PbSO_4) apesar de ser fortemente retido e pouco transportado até a zona de saturação (CAMPOS, 2001, p. 17).

2.3.2.2. Cobre (Cu)

O cobre é muito utilizado para a produção de materiais condutores de eletricidade e em ligas metálicas como latão e bronze. O sulfato de cobre II (CuSO_4) é um composto de Cu de grande importância industrial, sendo altamente empregado na agricultura, principalmente, na purificação da água e para a conservação da madeira utilizada em mourões, estacas, palanques, cercas e outros. Industrialmente, é amplamente utilizado, destacando seu uso na fabricação de fios, cabos e condutores elétricos, variedades de aço e em uma série de ligas metálicas (ex.: bronze, latão, o próprio cobre). Nos fertilizantes, o mais comum é o sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), formulação esta que contém cerca de 25% de cobre solúvel em água. (TROEH; THOMPSON, 2007, p. 438),

No solo, a maioria de seus compostos, apresenta estado de oxidação +2, ainda que existam alguns com estado de oxidação +1. (SILVA, 2008, p. 10). Aumentando o pH aumenta a adsorção, que é o processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de sólidos através de interações de natureza química ou física, de Cu pelos óxidos. Há, portanto, uma correlação negativa entre pH e Cu^{2+} , sugerindo diminuição da disponibilidade do elemento com aumento do pH (CAMARGO et. al., 2009). Além disso, tem a sua concentração diminuída na solução do solo com o alagamento, pois tem a facilidade de formar compostos de baixa solubilidade como hidróxidos, carbonatos e sulfetos, fato este que explica, em partes, a diminuição do elemento em solos alagados. Assim como Zn, tem alta capacidade de formação de complexos de superfície com a matéria orgânica no solo, mas isso em valores de pH mais altos. (SOUSA, et.al., 2012, p.193).

2.3.2.3. Cromo (Cr)

Trata-se de um mineral isométrico, hexaoctaédrico, isento de clivagem, frágil, quebradiço. Poucas águas contêm Cromo oriundo de fontes naturais. Os três estados mais comuns são, com estado de oxidação +2, +3, +6, sendo Cr III e Cr VI de grande interesse. (GONÇALVES, 2008; SILVA et.al, 2001). O aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 8% de Cr. No curtimento de couros, é frequente empregar o denominado "curtido ao cromo", que consiste em utilizar o hidroxissulfato de Cr III ($\text{Cr(OH)(SO}_4\text{)}$). (SILVA, 2008, p. 10).

Devido a sua participação ativamente no metabolismo de carboidratos, nos mamíferos, como a co-interação com a insulina melhorando a tolerância à glicose, pode influenciar também no metabolismo proteico, promovendo maior estímulo da captação de aminoácidos e, conseqüentemente, aumentando a síntese protéica. Este mineral pode inibir a enzima hepática hidroximetilglutaril-CoA-redutase, diminuindo a concentração plasmática de colesterol (GOMES et. al. 2005).

A solubilidade de Cr se inicia para pH inferiores a 5, com mesma curva de variação. No entanto para valores de pH entre 2 e 3 o grau de solubilidade deste elementos apresenta 100% de solubilidade. (GONÇALVES, 2008, p. 53; SILVA et.al., 2005; SHEN et.al, 2001).

2.4. EFEITOS NA SAÚDE

2.4.1. Substâncias tóxicas

Entende-se por agente tóxico ou toxicante a entidade química capaz de causar dano a um sistema biológico, alterando seriamente uma função ou levando-o à morte, sob certas condições de exposição (OGA, 2003, p. 5). Efeitos adversos à saúde pública e da biota têm sido observados devido a liberação de elementos tóxicos e da exposição desses compostos aos seres vivos. Todo e qualquer meio de descarga contendo qualquer dessas substâncias no ecossistema, necessita de controle devido ao seu potencial de contaminação. Cerca da metade dos elementos-traço que entram nos grandes lagos são depositados a partir do ar (GONÇALVES, 2008, p. 31).

Segundo Duffus (2002), não há relação entre a densidade ou qualquer um dos outros conceitos físico-químicos que têm sido utilizados para definir os elementos e a toxicidade ou ecotoxicidade.

Compreendendo que biodisponibilidade, é a chave para a avaliação do potencial tóxico de metais e os seus compostos. A biodisponibilidade depende de parâmetros biológicos e nas propriedades físico-químicas de metais, os seus íons, e os seus compostos. Estes parâmetros, por sua vez, dependem da estrutura atômica dos metais, que é sistematicamente descrita pela tabela periódica. Assim, qualquer classificação dos metais a ser utilizada na legislação de base científica em si deve basear-se na tabela periódica ou em alguns subdivisão do mesmo. (DUFFUS, 2002, p. 804).

No metabolismo, alguns elementos-traço apresentam forte afinidade dos cátions de outros elementos químicos, ou seja, tem a capacidade de fazer ligações com outros elementos, proporcionando, assim, uma ação tóxica. Podemos citar como exemplo o caso dos vapores de alguns elementos como Hg, Pb e Cd, que, em condições naturais, possuem alto grau de toxicidade, mas, quando estão em suas formas de elementos livres condensados, não apresentam grau elevado de toxicidade. Contudo, são perigosos na forma de cátions e, também, quando ligados a cadeias curtas de átomos de Carbono. (OGA, 2003).

Os elementos-traço podem danificar toda e qualquer atividade biológica e, no caso das enzimas que catalisam reações metabólicas de importância crítica no corpo humano, ligam-se rapidamente aos cátions de elementos ingeridos ou a moléculas contendo estes elementos. Estas ligações podem afetar as atividades enzimáticas, comprometendo funções como o transporte celular, mudanças nas funções das proteínas. Portanto, os sistemas enzimáticos são potencialmente suscetíveis aos elementos-traço. (GUILHERME, et. al, 2007; MOREIRA; MOREIRA, 2004; SILVA, 2005).

2.4.2. Bioacumulação de elementos-traço

Dentre as propriedades dos elementos-traço, podemos destacar a capacidade de Bioacumulação, ou seja são capazes de produzir diversas reações químicas que não são metabolizáveis, isso quer dizer, que organismos vivos não podem degradá-los, fazendo com que esses elementos permaneçam de forma cumulativa ao longo da cadeia alimentar. De acordo com Camargo et. al. (2009), os parâmetros para o

controle da poluição do solo se baseiam na quantidade total de microelementos. A fração total de um metal no solo, no entanto, não é um parâmetro que expresse sua disponibilidade para as plantas. Para Robaina et. al. (2002):

“Vários estudos têm registrado elevada concentração de metais nos sedimentos dos rios, causada por fontes industriais. [...] Nos solos não poluídos ou com baixa ação antrópica, a concentração de metais na fração Disponível é inferior a 50% da concentração total. (ROBAINA et. al., 2002)”.

De forma individualizada os elementos-traço praticamente não são encontrados na natureza, pois, encontram-se presos às estruturas das rochas. Contudo, após processos de desagregação natural, e os exploração por minério, são lançados ao meio ambiente, afetando diretamente diversos níveis da cadeia alimentar.

De acordo com Guilherme; Marchi (2007) e Meuer (2000), podemos classificar os microelementos de acordo com o potencial de agressão ao organismo e a sua toxicidade.

Em função da dinâmica portuária, é necessário determinar as formas com as quais os elementos-traço poderiam se tornar prejudiciais à saúde. Quando esses elementos químicos são lançados ao solo, passam para a solução do solo e, a partir daí, seguem vários caminhos: podem ser adsorvidos às partículas que compõem a fase sólida, formar precipitados, ser lixiviados ou absorvidos pelas plantas, então, esses processos são determinados pelas características químicas, físicas e mineralógicas do solo. (PIRES, 2004, p. 10).

De acordo com Guilherme; Marchi (2007), as potenciais vias de exposição que podem ser levadas em consideração são:

- a) O escoamento dos metais para as águas superficiais, seguido pela ingestão involuntária e pelo contato dermal, bem como pela absorção por peixes seguida pela ingestão de peixes por humanos, é descartada como uma via de exposição expressiva porque: não são esperadas contribuir significativamente para o risco e o único metal pesado que se espera acumular em peixes é uma forma de mercúrio, o metil-mercúrio.
- b) A lixiviação para águas subterrâneas seguida pela ingestão dessa água é desconsiderada, pois a exposição pela água corrente é muito menor que pelo consumo de produtos agrícolas.
- c) A volatilização de metais para o ar seguida de inalação e a dispersão de partículas contendo metais pelo vento seguida de inalação são eliminadas como vias de exposição significativas porque não se espera que os microelementos se volatilizem e porque a inalação de partículas contribuiu minimamente para o risco naquelas avaliações anteriores.
- d) A ingestão de solo fertilizado e culturas forrageiras contendo microelementos por gado, seguido de uma subsequente ingestão de produtos

de origem animal, como carne e leite por humanos, é desconsiderada como via de exposição significativa. (GUILHERME; MARCHI, 2007, p. 22).

A dinâmica dos ventos está ligada diretamente ao raio de deriva das partículas, não só de fertilizante, mas na hora do descarregamento de todos os grânéis sólidos que passam pelo porto. O nível de dispersão da pluma de contaminação atmosférica também é influenciada pela velocidade dos ventos e precipitação. (VANZ et. al. 2003). Partículas menores que 0,125mm de diâmetro são consideradas poeira, compreendendo as frações de areia muito fina, silte e argila, assim, podem permanecer em suspensão por longos períodos de tempo e serem transportadas por grandes distâncias.

Além disso, os autores concluem que a mais provável forma de contaminação por elementos-traço é a de contato direto, ingestão não intencional de solo, contato da pele com solo e ingestão de produtos agrícolas, pois, promovem maior nível de exposição, especialmente, porque os microelementos não se bioacumulam na cadeia alimentar terrestre. (GUILHERME; MARCHI, 2007). Para Boechat (2014, p. 6), todos os metais pesados e seus compostos possuem toxicidade, portanto capacidade de causar efeito tóxico no sistema biológico, conforme (QUADRO 2).

QUADRO 2 - FONTES POLUIDORAS E AS CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS CAUSADAS PELA EXPOSIÇÃO

Cromo (Cr)	Efluentes industriais, produção de alumínio e aço, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografia.	Os efeitos tóxicos do Cr^{3+} ocorrem somente pela administração parenteral. Seres humanos e animais quando expostos ao Cr, desenvolvem câncer (IPCS, 1988; USEPA, 1978). O Cr^{6+} na dieta afeta o trato gastrointestinal, os rins e o sistema hematológico e causa vários danos genéticos, incluindo danos no DNA, e incorporação dos nucleotídeos na transcrição do DNA. Em alguns estudos, o $CrCl_3$ foi encontrado acumulado no núcleo da célula (até 20% do índice celular de cromo) (IPCS, 1988; USEPA, 1978).
Cobre (Cu)	Corrosão de tubulações, esgotos domésticos, algicidas, fungicidas, pesticidas, mineração, fundição e refinamento de metais.	Existem poucos casos reportados sobre efeitos agudos do cobre. Entre eles destacam-se: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarreias, lesões no trato gastrointestinal e anemia hemolítica. Efeito crônico é raramente reportado, exceto o Mal de Wilson, responsável pelo acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim (Quinaglia, 2001).
Zinco (Zn)	Galvanoplastias, mineração, combustão de madeira, incineração de resíduos, esgotos domésticos e produção de ferro e aço.	O acúmulo do Zn não provoca deficiências profundas. Por este motivo é considerado como de baixa toxicidade. A ingestão excessiva do zinco pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (Eleutério, 1997; Petroni, 1999).
Chumbo (Pb)	Efluentes industriais, tabaco, tintas, tubulações, metalurgia e indústria de eletrodeposição.	A maior parte do Pb entra no organismo humano pelas vias respiratória e gastrointestinal. Após absorção, o Pb pode ser encontrado no sangue, tecidos moles e mineralizados (ATSDR, 1999). Segundo ATSDR (1992), por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais as crianças são mais vulneráveis aos efeitos do Pb que os adultos. Dentre seus efeitos, destacam-se: decréscimo do quociente de Inteligência, efeitos no sistema nervoso com déficit nas funções cognitivas, diminuição das sensoriais, nervosas involuntárias e renais e a ocorrência de partos prematuros (IPCS, 1995; Vega-Dienstmaier et al., 2006; Bellinger et al., 2005).

FONTE: ADAPTADO DE (BOECHAT, 2014, p. 6)

2.5. VALORES DE PREVENÇÃO

Poucos são os estados em que há uma determinação para a os valores de referência de qualidade de solo e água. De acordo com a **Decisão da Diretoria Nº 045/2014/E/C/I**, de 20 de Fevereiro de 2014, da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014), onde dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, em seu art. 3º, aplica Valores de Intervenção (VI) e de Prevenção (VP) para as substâncias.

Já em BRASIL, (2009), em sua **RESOLUÇÃO Nº 420**, de 28 de Dezembro de 2009 do CONAMA, dispõe sobre critérios e valores orientadores para a qualidade do solo em relação à presença de substâncias químicas e, também, estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, ou seja, humana, considerando a necessidade de prevenir a contaminação do solo, do subsolo e das águas subterrâneas, as quais são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento e desenvolvimento ambientalmente sustentável.

A referida resolução, define que:

Art. 3º: A proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos.

Parágrafo único. São funções principais do solo:

- I. servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos;
- II. manter o ciclo da água e dos nutrientes;
- III. servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;
- IV. agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;
- V. proteger as águas superficiais e subterrâneas;
- VI. servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;
- VII. constituir fonte de recursos minerais; e
- VIII. servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos. [...]

[...] Art. 6º Para efeito desta Resolução são adotados os seguintes termos e definições:

V - Contaminação: presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico;

IX - Investigação detalhada: etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados em área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso;

X - Limite de Detecção do Método-LDM - menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;

XI - Limite de Quantificação Praticável-LQP - menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente, com precisão e exatidão, pelo método utilizado;

XII - Limite de Quantificação da Amostra-LQA - LQP ajustado para as características específicas da amostra analisada;

XVII - Remediação: uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes;

XXI - Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;

XXII - Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

XXIII - Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º. (BRASIL, 2009).

2.6. DINÂMICA NO SOLO E NA ÁGUA

Os teores naturais dos elementos-traço no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e dos constituintes minerais, bem como os processos de formação ou intemperismo. (BUSCHLE, 2013, p. 2; GONÇALVES, 2008, p. 51). Porém, a composição do solo e a formação mineralógica da rocha que origina o mesmo, podem influenciar a quantidade e a distribuição dos elementos-traço nos solos. (BUSCHLE, 2013, p. 2).

Segundo Fadigas et. al. (2002), com relação à ocorrência natural de metais pesados no solos, os autores definem que, a ocorrência depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida.

Ainda, segundo os autores, a relação do solo com o material de origem é bastante evidente quando o primeiro é formado "*in situ*" sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados.

Portanto, segundo os autores,

Solos com origem em rochas básicas, naturalmente mais ricos em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos. (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996).

Além da natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos podem influenciar sua concentração em metais pesados. (BARONA e ROMERO, 1996; OLIVEIRA, 1996) *apud* (FADIGAS, et. al., 2002, p. 152).

Desde a formação do planeta, todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente, porém quanto à origem os metais pesados presente no solo podem ser classificados como litogênicos e antropogênicos. (CAMARGO et. al., 2009; PIRES, 2004). Os processos antropogênicos redistribuem os conteúdos naturais de elementos-traço nos solos e promovem o enriquecimento dos mesmos na biosfera de forma indireta, pode-se verificar a influência do material de origem nos teores naturais de elementos-traço nos solos.

Concentrações elevadas de elementos-traço no solo podem interferir no ambiente, alterando a produtividade, biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, além de ocasionar riscos aos seres humanos e animais. Assim, o potencial de dano desses elementos se agrava quando à medida que são absorvidos pelas plantas e, quando a quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, se tornam facilmente lixiviáveis, com consequente aporte em águas subterrâneas. (KUMMER et al., 2011, p. 2006).

Segundo Pelozato et. al. (2011, p. 55), como quase toda a superfície da terra já sofreu ação antrópica, o mais apropriado seria usar o termo *background* (concentração de base), definido como a concentração encontrada em um tempo particular durante um estudo ou programa de monitoramento. A concentração de base está diretamente relacionada à interação do material de origem e o grau de intemperismo. Ainda de acordo com a autora, o conhecimento dos valores das concentrações de base é fundamental para estabelecer do valor máximo permitido de um determinado metal pesado para os solos de uma região. Fadigas et. al. (2002), salienta que os valores médios de concentração de metais pesados, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos. Essas variações decorrem principalmente da diversidade de solos e dos diferentes métodos de extração e análise utilizados.

Além desses fatores, a matéria orgânica no solo apresenta papel importante na relação entre a presença, movimentação e disponibilidade de elementos-traço no solo. Pode-se considerar que, na maioria dos solos brasileiros, o teor de Matéria

Orgânica apresenta uma variação considerável de 0,5% a 5%, isto nos horizontes minerais superficiais. De acordo com Scolmeister (1999), a matéria orgânica “além de participar nas reações de troca de cátions nos solo, também adsorve metais formando complexos estáveis, e portanto, pode ser considerada um dos fatores de imobilização de elementos no solo”.

Devido à sua capacidade de liberação ou retenção de íons H^+ , oferece resistência às modificações do pH do solo, as quais afetam, também, a mobilidade, biodegradabilidade e, conseqüentemente, a fitotoxidade de moléculas orgânicas ou inorgânicas como metais pesados, resíduos industriais ou de produção animal, adicionados no solo. Em alguns casos, a Matéria Orgânica dissolvida, por apresentar muita mobilidade no solo, pode arrastar metais pesados para lençóis e cursos d'água. (SILVA et. al., 2012, p.69-71).

O pH é a principal variável que afeta a mobilidade dos metais pesados no solo, ou na absorção das plantas. Ele pode agir diretamente na precipitação e solubilização de compostos metálicos, na modificação dos equilíbrios químicos das reações com os metais. (SCOLMEISTER, 1999, p. 4).

Para GONÇALVES (2008, p. 22), a sorção de contaminantes refere-se, geralmente, a absorção e adsorção. Adsorção de um contaminante ao sólido ocorre na superfície ou interface, enquanto absorção envolve incorporação do contaminante no interior deste.

Para Teixeira (2008, p. 40) o pH é o principal causador de mudanças na composição da solução do solo. Geralmente os solos tropicais e subtropicais apresentam pH naturalmente menor que 5. Boa parte dos solos da região litorânea são arenosos devido ao predomínio de sedimentos marinhos, a Planície Litorânea segundo Bigarella (1946), possui grande potencial de perda de elementos-traço por lixiviação.

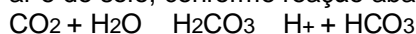
Os solos que se encontram nas zonas de clima quente e com altas taxas de precipitação pluviométrica, são em sua maioria, de acordo com Meuer et. al. (2012) ácidos, ou seja, com pH menor que 5, mesmo que os materiais de origem (rochas e outros) não tenham reação ácida em contato com a água. Ainda segundo os autores, a adição de fertilizantes no solo também podem ocasionar a redução do pH.

Para Silva (2006), o desenvolvimento da acidez é um processo que ocorre à medida em que os cátions básicos, adsorvidos no complexo coloidal, vão sendo deslocados para a solução do solo por íon H^+ e, de alguma forma, removidos do meio.

Assim, os solos são caracterizados ácidos devido a pobreza de cátions básicos como cálcio, magnésio, potássio e sódio no material de origem, ou a processos de intemperismo que favoreceram a perda dos mesmos. Assim, quanto menor a capacidade de troca de cátions for ocupada por cátions básicos, mais ácido será o solo. (SILVA, 2006. p.3). Em tempo, o autor, citando Sposito (1989), afirma que um solo é considerado ácido quando seu pH está inferior a 7,0. Afirma ainda, que:

em condições naturais, e em regiões de clima úmido, há uma tendência constante para a acidificação do solo, por dois mecanismos principais:

- a) Suprimento contínuo de íons H^+ , originados principalmente da dissociação do ácido carbônico, formado pela dissolução do CO_2 do ar e do solo, conforme reação abaixo:



- b) Entrada de ácido carbônico pelas águas das chuvas.

Esta reação só é evidenciada em solos com pHs elevados, tornando-se menos importante à medida que os solos vão se acidificando e, provavelmente, torna-se inexpressiva em pH abaixo de 5,2. Por outro lado, há um empobrecimento progressivo de cátions básicos, uma vez que, aqueles que forem deslocados para a solução do solo, podem ser perdidos nas águas que percolam através do perfil do solo. (SILVA, 2006. p.3).

A presença de elementos-traço e outras substâncias tóxicas são atribuídas às dinâmicas naturais, como o intemperismo das rochas, carreamento de solos, e aos processos artificiais, os quais se relacionam aos resíduos das atividades decorrentes da industrialização e da queima de combustíveis fósseis. (CAMPOS, 2001).

Além desses, o autor considera que a contaminação por elementos-traço ocorre por fontes difusas, como as originadas pela deposição dos elementos em suspensão na atmosfera, deposição sólida e lixiviação do solo, particularmente em áreas agrícolas, e fontes pontuais caracterizadas principalmente pelas emissões de efluente industriais, esgotos domésticos, depósito de lixo e despejos de mineração.

No caso dos ambientes aquáticos, em decorrência das diversas condições do ambiente, como precipitação, localização à montante e jusante, os elementos-traço podem induzir às mudanças nas estruturas das cadeias tróficas e, conseqüentemente, há uma alteração na densidade populacional, a diversidade, a estrutura das comunidades e a composição das espécies de populações existentes neste ambiente. Assim, o grau de variação dependerá amplamente da concentração de metais na água e, igualmente, no sedimento, influenciando todo ecossistema. Solos com maiores teores de chumbo, por exemplo, apresentaram menor população e atividade microbiana e de organismos da mesofauna edáfica. (KUMMER et al., 2011, p. 2006).

2.7. CARACTERIZAÇÃO DA PLANÍCIE LITORÂNEA

A Planície Litorânea do Paraná se identifica como uma paisagem heterogênea, onde se desenvolveram Espodossolos Humilúvicos em sedimentos eólico-marinhos; e Gleissolos e Organossolos em sedimentos continentais, todos em cotas geralmente inferiores a 50 metros. Em altimetrias superiores podem ser encontrados Latossolos, Argissolos e Cambissolos derivados predominantemente de rochas metamórficas – magmáticos, gnaisses ou xistos. (EMBRAPA, 2006; MINEROPAR, 2006).

Dessa forma, os solos são classificados da seguinte forma:

- a) Argissolos: solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural imediatamente abaixo do A ou E, com argila de atividade baixa ou com argila de atividade alta conjugada com saturação por bases baixa e/ou caráter alítico na maior parte do horizonte B;
- b) Cambissolos: solos constituídos por material mineral com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial (exceto hístico com 40 cm ou mais de espessura) ou horizonte A chernozêmico, quando o B incipiente apresentar argila de atividade alta e saturação por bases alta. Plintita e petroplintita, horizonte glei e horizonte vértico, se presentes, não satisfazem os requisitos para Plintossolos, Gleissolos e Vertissolos, respectivamente.
- c) Espodossolos: são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B espódico imediatamente abaixo de horizonte E, A, ou horizonte hístico, dentro de 200 cm da superfície do solo ou de 400 cm se a soma dos horizontes A+E ou dos horizontes hístico (com menos de 40 cm) + E ultrapassar 200 cm de profundidade.
- d) Gleissolos: são solos constituídos por material mineral com horizonte glei iniciando-se dentro dos primeiros 150 cm da superfície do solo ou a profundidades entre 50 cm e 150 cm desde que imediatamente abaixo de horizonte A ou E, ou de horizonte hístico com espessura insuficiente para definir a classe dos Organossolos. Não apresentam horizonte vértico ou horizonte B plânico acima ou coincidente com horizonte glei, tampouco qualquer outro tipo de horizonte B diagnóstico acima do horizonte glei ou textura exclusivamente areia ou areia franca em todos os horizontes até a profundidade de 150 cm a partir da superfície do solo ou até um contato lítico. Horizonte plântico, se presente, deve estar à profundidade superior a 200 cm da superfície do solo.
- e) Latossolo: São solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico precedido de qualquer tipo de horizonte A dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm se o horizonte A apresenta mais que 150 cm de espessura.
- f) Organossolos: Organossolos são solos constituídos por material orgânico (conteúdo de carbono orgânico maior ou igual a 80 g kg⁻¹ de TFSA), que apresentam horizonte hístico, satisfazendo os seguintes critérios:

- a. 60 cm ou mais de espessura se 75 % (expresso em volume) ou mais do material orgânico consiste de tecido vegetal na forma de restos de ramos finos, raízes finas, cascas de árvores, etc., excluindo as partes vivas; ou
- b. Saturação com água no máximo por 30 dias consecutivos por ano, durante o período mais chuvoso, com horizonte O hístico, apresentando as seguintes espessuras:
 - i. 20 cm ou mais, quando sobrejacente a um contato lítico ou a material fragmentar constituído por 90 % ou mais (em volume) de fragmentos de rocha (cascalhos, calhaus e matacões); ou
 - ii. 40 cm ou mais quando sobrejacente a horizontes A, B ou C; ou
- c. Saturação com água durante a maior parte do ano, na maioria dos anos, a menos que artificialmente drenados, apresentando horizonte H hístico com a seguinte espessura:
 - i. 40 cm ou mais, quer se estendendo em seção única a partir da superfície do solo, quer tomado cumulativamente dentro dos 80 cm superficiais. (EMBRAPA, 2006)

Em função da predominância dos solos classificados como Espodossolos, estes, são, em geral, classificados de alta acidez, com textura predominantemente arenosa, com variação entre profundos até muito profundos e, conseqüentemente, a drenagem é muito variável, por isso, entre as principais limitações desse solo estão relacionadas à sua textura arenosa, baixa fertilidade e pode causar transtornos na infiltração de água. (TROEH; THOMPSON, 2007)

Em Espodossolos, há tendência de que os teores de elementos-traço serem inferiores em relação às outras classes de solo, em função da capacidade de troca de cátions. De acordo com Buschle (2013, p. 22), devido ao predomínio de solos arenosos e de textura média, o efeito da matéria orgânica na formação de cargas negativas na camada de 0 a 0,2 m foi mais importante que a contribuição da fração argila, o que resultou em ausência de correlações significativas entre teores de elementos-traço e CTC.

Para Giasson (2012), solos arenosos retém cerca de 5 a 10% de seu volume, em se tratando da capacidade de retenção de água. Ainda segundo o autor, a água que percola verticalmente no perfil do solo (lixivia) nutrientes e outros íons que se encontram dissolvidos na solução do solo. Pode também, levar poluentes como metais pesados para a profundidade do solo, contaminando o lençol freático. (GIASSON, 2012, p. 23).

De acordo com Sousa et. al. (2012, p.178), solos posicionados em cotas mais baixas na paisagem, estão sujeitos à saturação por água ou alagamentos periódicos, alterando assim o equilíbrio dos elementos componentes do solo, gerando mudanças que fazem com que o comportamento desses solos seja diferente dos solos bem drenados.

2.8. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.8.1. Paranaguá

2.8.1.1. Breve histórico

Terra de índios Carijós, Pernaguá ou Parnaguá que, na língua tupi-guarani, significa Grande Mar Redondo. Sua colonização teve início com a ocupação dos portugueses, em meados dos anos de 1550 pela Ilha de Cotinga, isso facilitada por dois pontos principais, o primeiro pela facilidade no acesso e o segundo, ainda no séc. XIII, a descoberta de inúmeras minas de ouro e pedras preciosas na região, assim, motivou o povoamento tornou possível a fundação de cidades como Paranaguá, Curitiba, Morretes e Antonina e o início da colonização do Estado do Paraná. (WONS, 1982; BIGARELLA, 2009).

Após a descoberta de ouro pelos cotinguanos, pioneiros que exploraram os recôncavos e rios e entorno da baía, ainda no século XVI, Portugal e o restante das suas colônias, passam a ser de domínio Espanhol e, Pernaguá, aparece nos mapas como *Baya de la Corona de Castilha*. Em 29 de julho de 1648, eleva-se à Vila de Nossa Senhora do Rocio de Paranaguá e Portugal, neste mesmo período, após a morte do Rei Felipe da Espanha, retoma o poder sobre a região. (LÜCK, 2009, p. 28; BIGARELLA, 2009; WONS, 1982).

Em 1660 a Vila se torna Capitania e, em 05 de fevereiro de 1842, passa a ser cidade de Paranaguá. Ao ser criada a Província do Paraná, em 1853 a partir do desmembramento da Província de São Paulo, após a Revolução Liberal de 1842, também se criou a Capitania dos Portos do Paraná, que passou a funcionar em 13 de fevereiro de 1854 o que contribuiria definitivamente para o desenvolvimento do município (LÜCK, 2009, p. 42). Outro fato marcante para Paranaguá foi a visita de D. Pedro II, em 1880, para o lançamento da pedra fundamental do edifício da Estação

Ferroviária. A estrada de ferro foi tão rapidamente construída que já em 02 de fevereiro de 1885 era inaugurada e até hoje é motivo de grande orgulho na engenharia nacional. (PARANAGUÁ, 2015; BIGARELLA, 2009).

2.8.1.2. Caracterização Geográfica de Paranaguá

Paranaguá se localiza na planície litorânea do estado do Paraná, ocupando cerca de 4.600 km², corresponde a 3% da área total do território do estado. (BIGARELLA, 1946). Tradicionalmente considerada pouco expressiva em termos de geração de riqueza econômica para o estado, (ABRAHÃO, 2011, p. 31), economicamente, o litoral apresenta um papel com alto potencial de crescimento, em função da atividade portuária. (BIGARELLA, 1946).

Em contrapartida, apesar dos conflitos entre desenvolvimento e crescimento econômico, seja pelo desenvolvimento da agricultura, pecuária, urbanização, extrativismo madeireiro e industrialização, principais responsáveis pela devastação de nossos ecossistemas, apresenta uma riqueza ambiental inestimada, isso por que, seu território se encontra nos remanescentes da Mata Atlântica *stricto sensu* brasileira.

Segundo Araujo (2009) e IBGE (2012), a Mata atlântica *strictu sensu*, também classificada como Floresta Ombrófila Densa, é dividida, na região sul do Brasil, em quatro formações Florestas de Terras Baixas, com altitudes que variam entre 5 e 30m de altitude, Floresta Sub-montana, com variação entre 30 e 400 m de altitude, Floresta Montana, variando de 400 a 1.000 m altitude e Floresta Alto-montana acima de 1.000 m de altitude.

Segundo a classificação de Köppen, a região apresenta um clima do tipo pluvial temperado, sempre úmido e com a temperatura do ar do mês mais quente apresentando uma média acima de 22°C. (MAACK, 1981). Apresenta umidade média de 85% e uma média anual de precipitação de 2.500 mm, com a estação chuvosa do final da primavera ao final do verão, enquanto que a estação seca estende-se do fim do outono ao final do inverno.

A temperatura média anual da região de Paranaguá é de 21,3°C. No verão, cuja média é de 24,9°C, destaca-se o mês de fevereiro com 25,3°C. No outono a média é de 22,2°C, diminuindo no inverno para 17,5°C, sendo mês mais frio o de julho, com 17,1°C. Na primavera a média fica próxima da média anual, marcando 20,5°C. Portanto, não há ocorrência de uma estação seca, as chuvas se distribuem ao longo

do ano e, desse modo, o trimestre mais chuvoso corresponde entre dezembro e fevereiro e, esporadicamente, até março e, o período com baixos índices chuvosos entre junho e agosto. (VANHONI; MENDONÇA, 2008)

À medida que se aproxima da Serra do Mar que serve de anteparo ao ar frio, comprimido no sopé das montanhas, envolve todo o entorno em nevoeiro ou submete toda a região a chuvas próprias de frentes frias, caracterizando um tempo nebuloso e elevada umidade atmosférica. (APPA, 2014).

2.8.2. O Porto de Paranaguá

2.8.2.1. Breve histórico

Com rápido desenvolvimento desde a sua inauguração em 1935, até adquirir o posto de um dos maiores do Brasil ao longo do século XX, além de grande relevância para a economia paranaense, chegou a ocupar o título de sexto maior porto do mundo e é o maior porto graneleiro da América Latina. (APPA, 2014).

Após 1993, com a definição do novo marco legal para o setor viário, com chamada lei da modernização portuária, significou para o setor portuário brasileiro um processo de descentralização e impulsionando do setor privado como promotor de investimentos dinamizadores da prestação de serviços portuários e houve mudanças relativas em função em sua formação territorial, econômica, social e territorial. (ABRAHÃO, 2011, p. 23).

2.8.2.2. Localização

O Porto de Paranaguá, localizado entre as Latitudes 25°30,1'S e Longitudes 48°31'O e, está associado à ocupação da Baía de Paranaguá e do próprio estado do Paraná. Bem como seu canal de acesso, o Canal da Galheta, que se situa ao sul da Ilha do Mel e representa o principal acesso para os portos, tanto da baía de Paranaguá desde a década de 70. O Porto de Paranaguá possui como área de influência todo o estado do Paraná, os estados de Santa Catarina, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Rondônia, São Paulo, Rio Grande do Sul, além dos países Bolívia, Argentina e Paraguai. (APPA, 2014).

2.8.2.3. Acesso Rodoviário ao porto

Para a movimentação interna de cargas, se faz necessário transporte por dois principais modais, o ferroviário e o rodoviário. Este, utiliza como principal meio as rodovias, as quais têm um elevado fluxo de veículos, provocando perdas de granéis sólidos significativos durante o transporte, devido à precária estrutura da malha viária nacional, antiga e com baixo suporte.

A disponibilidade da malha ferroviária no Brasil representa cerca de 55% da disponível na China, 40% da disponível no Canadá, 32% do México e 12% dos Estados Unidos. Para cada mil km² de estradas, a malha rodoviária na China é de 38 km, no México conta com 57 km e os Estados Unidos com 447 km contra os 26 km no Brasil. (PONTES et. al., 2009, p. 168 e 169)

A principal ligação entre o Porto de Paranaguá e o restante do estado e do país, é a rodovia BR-277, uma rodovia “brasileira transversal que tem seu marco zero na cidade de Paranaguá, próximo ao porto e seu fim na cidade de Foz do Iguaçu, na Ponte da Amizade, divisa com o Paraguai, totalizando 731,5 quilômetros”, como mostra a (FIGURA 1). (DNIT, 2014).

FIGURA 1 - ACESSO RODOVIÁRIO AO PORTO DE PARANAGUÁ

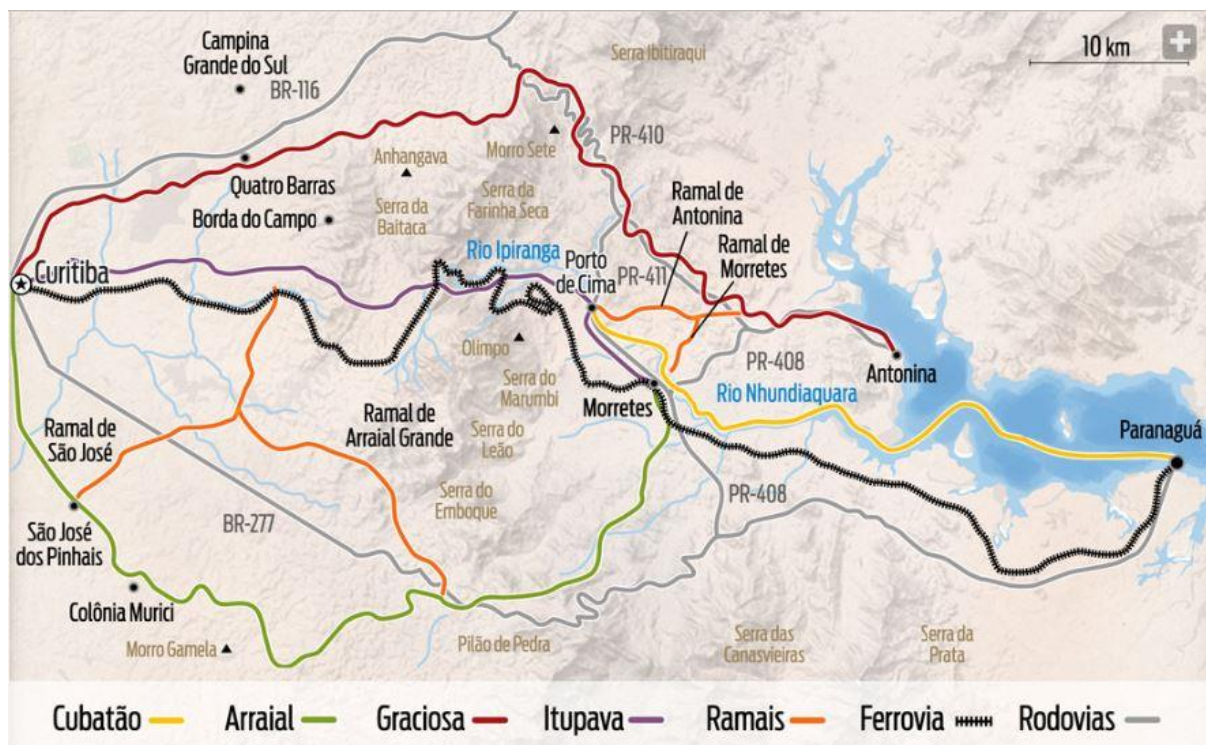


FONTE: Adaptado de (APPA, 2014; UFSC, 2013)

2.8.2.4. Acesso Ferroviário

A via de acesso ferroviário é servida por uma linha entre Curitiba e Paranaguá da concessionária América Latina Logística S.A. (ALL), com, aproximadamente, 116 quilômetros de extensão e, de acordo com (UFSC, 2013), possui estado de conservação considerado regular, como mostra a (FIGURA 2).

FIGURA 2 - ACESSO FERROVIÁRIO



FONTE: ANTONELLI, D. ; SANTOS, L. L. (2015)

2.8.2.5. Entorno Portuário

O espaço entre os portões dos terminais portuários e a rotatória, as vias de acesso ao porto, bem como os trajetos percorridos pelos caminhões que transportam as mercadorias movimentadas pelo porto, é considerado como o entorno portuário. De acordo com UFSC (2013), esse percurso pode ser feito por duas vias, a **Acesso Norte**, partindo da rodovia BR-277, pela Rua Paranaguá, até o encontro com a Estrada Velha de Alexandra, onde se encontra o Pátio de Triagem, destinado à redução das filas de caminhões ao longo da rodovia BR-277 e a **Acesso Sul**, antigo trecho da BR-277, recebe o nome de Avenida Ayrton Senna da Silva, sendo mais utilizado no retorno dos caminhões do porto.

2.9. ESTUDO DO CASO DOS FERTILIZANTES

De 2009 a 2013, houve um crescimento na quantidade de fertilizantes importados, passando de 11.020.850 para 20.146.204 ton., enquanto que a produção nacional cresceu somente de 8.372.565 para 8.601.249 ton.. (ELIAS, 2014). Fato este que confirma cada vez mais a dependência de insumos externos em detrimento às condições de fertilidade dos solos.

Nos fertilizantes estão presentes elementos químicos que podem ser divididos em categorias de acordo com a sua funcionalidade nas plantas, são os elementos essenciais para o seu desenvolvimento e maturação. De acordo com Camargo et. al. (2009), a contaminação do solo por microelementos provocada pela aplicação de fertilizantes parece pequena, mas requer um monitoramento constante, pois seu uso é mais amplamente disseminado que outros agroquímicos.

No Brasil, o total de vendas de adubos e fertilizantes, entre Janeiro e Maio de 2014, foi de 10.295 mil ton., o que significou um aumento de 8% em relação ao mesmo período de 2013, segundo dados da Associação Nacional para a Difusão de Adubos, (ANDA, 2014). De acordo com o estudo, o estado do Mato Grosso concentrou o maior volume de entregas no mesmo período, atingindo 2.122 mil ton., seguido do Paraná com 1.372 mil ton., São Paulo com 1.293 mil ton. e Goiás com 1.043 mil ton. Desse montante, pelo Porto de Paranaguá, a principal porta de entrada dos fertilizantes, foram importadas 3.519 mil ton., 4,5% superior a 2013 e representando 39,9% do total importado por todos os portos.

De composições variadas, os fertilizantes podem conter macro e micronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas e suprir as deficiências em substâncias vitais à sobrevivência das plantas. Aplicados na agricultura com o intuito de repor a extração realizada pela cultura, bem como aumentar a produtividade, o aumento do consumo de fertilizantes está diretamente ligado ao aumento da produtividade agrícola.

De acordo com estimativas, do consumo total (228.000 ton.) de micronutrientes fornecidos pelos fertilizantes em 2009, foram entregues 17.328 ton. de Zn e 4.560 ton. de Cu. Dentre as maiores reservas de mundiais de Cu, se destacam Chile, 360 milhões de ton. (38% do total), Estados Unidos 70 milhões de ton. (7,5% do total) e China com 63 milhões de ton. (6,7%). O Brasil aparece apenas na 13ª

posição, com 14.284 milhões de ton., o que representa 1,5% do total. (CUNHA 2010, p. 4).

Para o elemento Zinco, com produção nacional provinda de três minas: Vazante e Morro Agudo em MG e em Rio Branco no MT, é o terceiro metal mais consumido no mundo, após Al e do Cu, assim, o consumo no Brasil situa-se, atualmente no patamar de 240.000 t/ano. (CUNHA, 2010, p. 4).

De excelente recuperação, cerca de 80%, do zinco disponível para reciclagem contribui com 30% da oferta mundial, onde apenas a reciclagem de latão recupera mais de 600.000 ton. de zinco por ano, e as principais reservas mundiais estão na Austrália, 100 milhões de ton. (20,80% do total mundial), China, 92 milhões de ton. (19,12% do total mundial) e Estados Unidos 90 milhões de ton. (18,70% do total mundial). No Brasil se encontram 4 milhões de ton., o que representa 0,85% do total mundial. (CUNHA, 2010, p. 24).

Os metais que estão presentes na constituição dos fertilizantes estão diretamente ligados à fonte de origem dos nutrientes, as rochas. Portanto, os fertilizantes Fosfatados e os Potássicos, geralmente, têm os mais altos níveis de metais entre os nutrientes primários e secundários, sendo assim, têm a mais alta classificação de concentração, se comparado com os fertilizantes nitrogenados. A (TABELA 1) apresenta estes níveis de toxicidades de alguns elementos-traços.

TABELA 1 - NÍVEL DE TOXICIDADE DE ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇOS

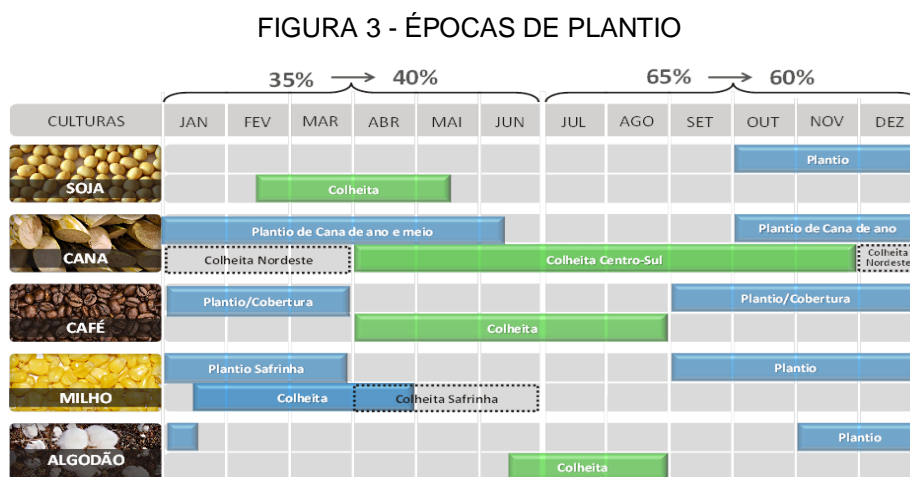
METAL	FITOTOXIDADE	TOXICIDADE EM MAMIFEROS
Cobre (Cu^{2+})	Média - alta	Media
Níquel (Ni^{2+})	Média - alta	Media
Cádmio (Cd^{2+})	Média - alta	Alta
Chumbo (Pb^{2+})	Média	Alta
Selênio (SeO_4^{2-})	Média - alta	Alta
Cromo (CrO_4^{2-})	Média - alta	Alta
Mercúrio (Hg^{2+})	Alta	Alta
Cobalto (Co^{2+})	Média - alta	Media
Molibdênio (MoO_4^{2-})	Media	Media
Zinco (Zn^{2+})	Baixa - média	Baixa - média

FONTE: Adaptado de (GUILHERME; MARCHI, 2007; COSTA et. al. 2012)

2.10. CARACTERÍSTICAS DA MOVIMENTAÇÃO DE *COMMODITIES*

De acordo com a base de dados da APPA (2014), o Porto de Paranaguá movimentou no primeiro trimestre de 2014, 214,5 milhões de toneladas bruta de

mercadorias exportadas e importadas. Os Portos de Santos, Itaguaí e Paranaguá responderam por 67% (133,5 milhões de ton.) da movimentação total de grãos sólidos pelos Portos Organizados. A (FIGURA 3) demonstra os ciclos de plantio predominantes para o estado, assim, justificando a demanda por fertilizantes.



FONTE: Adaptado de HERINGER, 2015.

2.10.1. Movimentação de Fertilizantes

Dentre as cargas que possuem maior movimentação em toneladas no Porto de Paranaguá, os fertilizantes têm espaço de destaque de importação. As origens dos fertilizantes desembarcados no porto são bastante diversificadas. De acordo com ANDA (2014), em 2011, ocorreram importações de 34 países diferentes. Os maiores volumes importados foram provenientes da Rússia (1.584.501 ton.), Estados Unidos (735.866 ton.), Belarus (729.797 ton.) e Canadá (718.465 ton.).

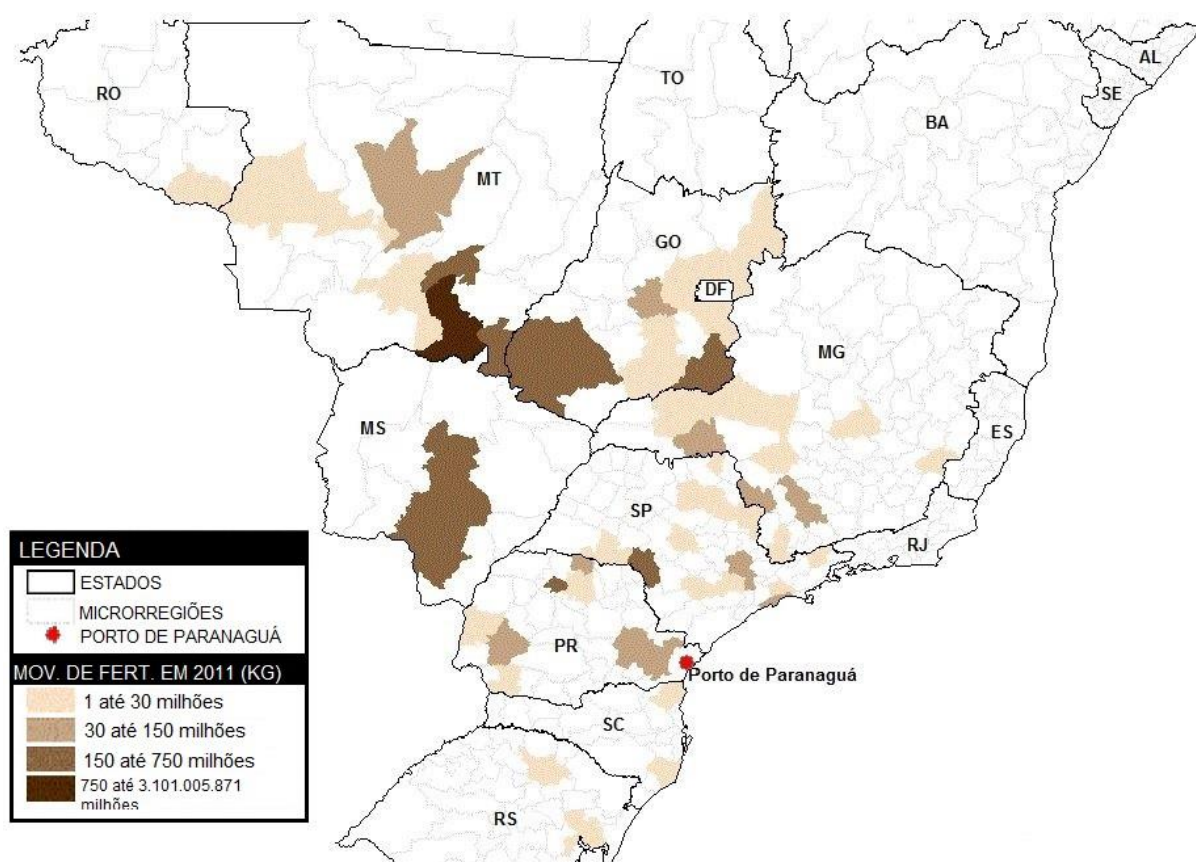
Em 2012, o Porto de Paranaguá foi o principal porto brasileiro, importador de fertilizantes com 37% do total brasileiro, distante do segundo colocado, o Porto de Santos, com participação de 19%. A movimentação de fertilizantes registrada em 2014, originárias principalmente na Rússia, Canadá e Belarus, consistiu de 8.375.932 ton., representando cerca de 57% na movimentação total desembarcadas dos navios, mantendo, assim, o cargo de principal movimentação fertilizantes de acordo com. (APPA, 2014; UFSC, 2013).

Fertilizantes são caracterizados como um produto que tem a característica de ser carga de retorno, Elias (2014, p. 17), na cadeia logística das exportações, pois, os caminhões que vem carregados com grãos sólidos e farelo, retornam com

fertilizantes ensacados. No período entre janeiro e maio de 2014, segundo ANDA (2014), foram entregues ao consumidor final 10.295 mil ton. de adubos e fertilizantes, o que significa um aumento de 8,0% em relação ao mesmo período de 2013. O estado do Mato Grosso concentrou o maior volume de entregas no mesmo período, atingindo 2,1 mil ton., seguido do Paraná com 1,4 mil ton., São Paulo com 1,3 mil ton. e Goiás com 1,04 mil ton. A demanda de fertilizantes está diretamente associada ao calendário agrícola, onde, em uma taxa crescente, ocorre a maior concentração entre os meses de junho e novembro.

A (FIGURA 4) apresenta as microrregiões para onde são destinados os fertilizantes importados pelo Porto de Paranaguá, sendo os principais estados: Paraná, que importa 47% da carga, e o Mato Grosso, com participação de 25%. Pode-se notar que a área de influência dessa carga é bastante semelhante àquelas do grão de soja e milho (UFSC, 2013).

FIGURA 4 - DESTINO DAS CARGAS DE FERTILIZANTES



FONTE: Adaptado de (UFSC, 2013)

De acordo com a Agencia Nacional dos Transportes Aquaviários (ANTAQ, 2014), nos portos brasileiros foram movimentados 76 diferentes tipos de fertilizantes dentre eles dentre eles fertilizantes nitrogenados, fosfatados, varreduras, lixos municipais, lodo de tratamento de esgoto e demais formulações, conforme mostra o (ANEXO 1).

2.10.2. Movimentação de Soja em Grãos

Os dados da APPA (2014), indicam que no ano de 2013, as exportações de soja em grãos alcançaram 42,8 milhões de ton. (US\$ 22,8 bilhões), recorde histórico, apresentando um crescimento de 30% em relação ao mesmo período de 2012. Em 2014 os carregamentos de soja em grãos em Paranaguá chegaram a 7.490.316 ton., cujo destino principal é a China, assim, o Porto de Paranaguá mantém sua posição como o segundo porto brasileiro exportador de soja em grãos, depois do Porto de Santos. Desse volume, os Portos de Santos, Rio Grande e Paranaguá foram responsáveis pela exportação de 28,8 milhões de ton. (67,3%). Das 42,8 milhões de ton. de soja em grãos exportadas pelo país em 2013, 28,7% tiveram origem no Estado do Mato Grosso, 18,5% no Rio Grande do Sul e 17,5% no Paraná. (APPA, 2014; UFSC, 2013).

2.10.3. Movimentação de Farelos

No caso do farelo de soja, as exportações apresentaram um total de 13,3 milhões de ton. movimentadas (US\$ 6,8 bilhões). O Porto de Paranaguá respondeu por 35% (4,6 milhões de ton.) desse volume, Santos 25% (3,3 milhões de ton.) e Rio Grande 19% (2,5 milhão de ton.). Esses três portos responderam por 78% das exportações de farelo de soja do país. Do total exportado pelo país em 2013, 32% tiveram origem no Estado do Mato Grosso, 25% no Paraná e 20% no Rio Grande do Sul. Os embarques de farelo de soja em 2014 chegaram a 4.563.432 ton., tornando Paranaguá o primeiro porto brasileiro exportador de farelo de soja. (APPA, 2014; UFSC, 2013).

Segundo os dados de UFSC (2013, p. 153), em 2012, os principais destinos do farelo de soja embarcado em Paranaguá no ano de 2012, cuja movimentação foi

de 5.238.478 ton., foram Holanda (1.473.181 ton.), Alemanha (921.273 ton.), Irã (656.168 ton.) e França (619.026 ton.).

2.10.4. Movimentação de Milho

Em 2014, o porto embarcou 3.108.941 ton. de milho a granel. (APPA, 2014). Os principais países de destino do milho embarcado em Paranaguá em 2012, segundo UFSC (2013, p. 154), foram Japão (793.435 ton.), Taiwan (668.974 ton.), Irã (596.746 ton.), Coreia do Sul (488.639 ton.) e Marrocos (434.587 ton.).

2.10.5. Movimentação de Trigo

No ano de 2014, foram movimentadas em Paranaguá 185.033 ton. de trigo, sendo que destas, 10.000 ton. e descarregadas 175.033 ton.. APPA (2014). De acordo com UFSC (2013, p. 163), no ano de 2012 foram movimentadas em Paranaguá 659.305 ton. de trigo, tendo sido embarcadas 545.154 ton. e descarregadas 114.151 ton. e somente dois portos brasileiros exportaram trigo a granel em 2012: Rio Grande (1.898.130 ton., ou 78,9% do total) e Paranaguá (506.421 ton. ou 21,1%). Ainda segundo o estudo, os destinos do trigo embarcado em Paranaguá no ano de 2012 foram bastante diversificados, sendo os principais a Arábia Saudita (118.000 ton.), Líbia (79.650 ton.), África do Sul (85.550 ton.) e Espanha (87.412 ton.). O trigo importado, por sua vez, em sua maior parte é proveniente da Argentina, tem sua movimentação variada desde 2009 em uma faixa de 100 a 150 mil ton. ao ano. (UFSC, 2013, p. 165).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO

3.1.1. Caracterização Geral Área da Bacia Canal das Marés

3.1.1.1. Localização e Caracterização do Canal das Marés

A micro bacia hidrográfica do Canal das Marés localiza-se nas regiões central e noroeste da cidade de Paranaguá. Com área de 2,32 km² abrange os bairros Rocio, Alboit, Guadalupe, D. Pedro II, Industrial, Alvorada, Bockmann e um trecho das ruas Professor Cleto e Xavier da Silva no Bairro Leblon.

Com relevo plano, com as altitudes que variam entre 2,5 e 10 metros acima do nível médio do mar, os pontos mais críticos que influenciam o canal são: ao longo da Rua Soares Gomes, entre Xavier da Silva e Dona Ludovica, uma faixa que se estende pela Av. Coronel Santa Rita até a Rua Aristides de Oliveira e na Rua Xavier da Silva até a Rua Antônio Pereira; na Rua Professor Cleto e na Av. Gabriel de Lara, próximo ao cruzamento com a via férrea; e na Rua Prof. Cleto, próximo à Praça do Rocio. Assim, todos esses locais sofrem influência do represamento das águas pluviais pela falta de capacidade das canalizações existentes e obstrução da foz dos canais do Chumbo e das Marés. (SOUZA et. al, 2011; TONETTI et. al., 2013).

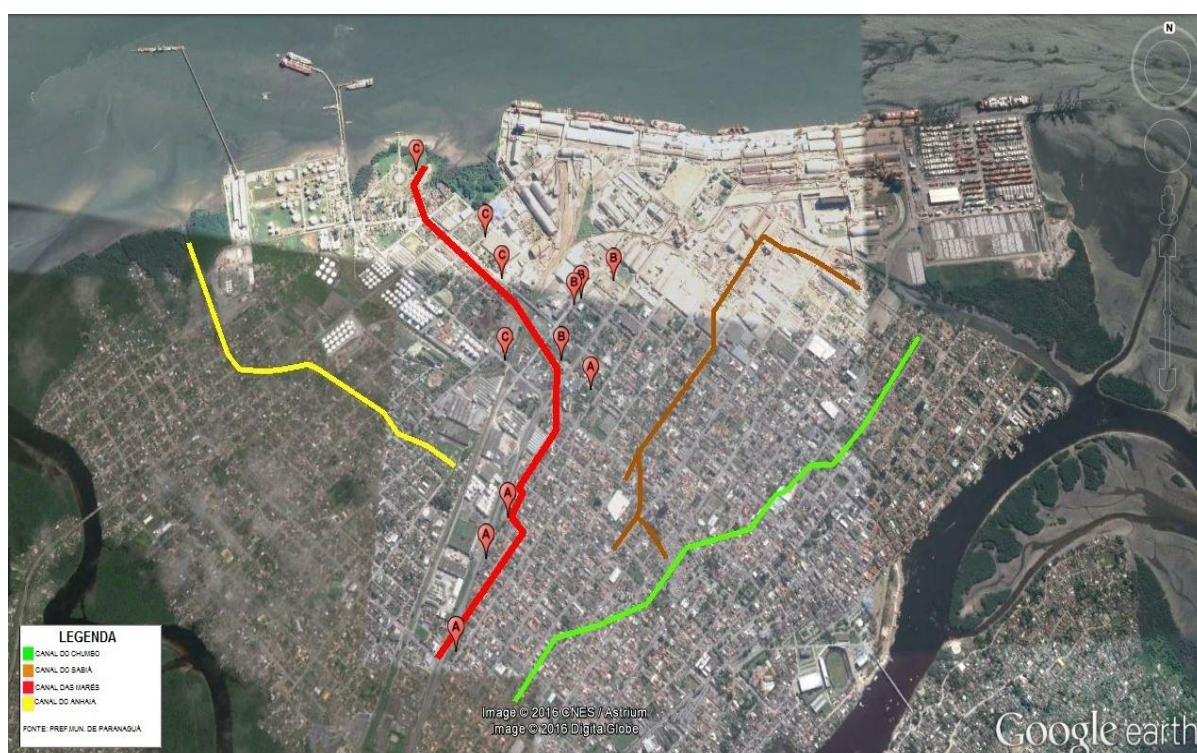
3.1.1.2. Caracterização Geográfica

A área que corresponde à bacia do Canal das Marés pode ser dividida em duas partes, ambas com a forma aproximada de um trapézio retângulo, onde há cerca de 10 mil habitantes, assim, o canal percorre 2.957m e deságua na baía de Paranaguá, no Bairro Rocio. (SOUZA et. al, 2011).

Para Souza et. al. (2011), a nascente, com orientação na direção Sudoeste-Nordeste, é limitada pela Rua Manoel Pereira, Av. Roque Vernalha e a rodovia BR 277 sentido horário. A foz, com a orientação Sudeste-Noroeste, é limitada pela Rua Dona Ludovica Bório, Av. Santa Rita e Rua Gabriel de Lara (sentido horário) conforme (FIGURA 5). Nas áreas adjacentes à ferrovia, entre a ferrovia e o bairro do Rocio, ocorre a ocupação predominante dos armazéns, inclusive de fertilizantes, terminais

de cargas e demais atividades relacionadas à dinâmica da região. Nas demais áreas, predomina a dinâmica residencial, igrejas, pontos comerciais, praças e escola e uma das sedes do poder executivo municipal. Apesar de Souza et. al (2011) afirmarem que estas áreas sofrem alagamentos em média 22 a 35 vezes ao ano, de acordo com o regime de precipitações, sabemos que devido à formação do solo na região, Espodossolos, está sujeito à dificuldade de escoamento superficial pela proximidade do lençol freático.

FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DO CANAL DAS MARÉS



FONTE: Google Earth, (2016)

3.1.2. CAMPANHAS DE CAMPO

A área de estudo foi delimitada analisando-se os mapas de ocupação do solo. (PARANAGUÁ, 2011). Após a delimitação espacial da área de estudo, a escolha dos pontos amostrais teve como base os canais de escoamento de águas superficiais, onde, para cada unidade de mapeamento, foi marcado um ponto amostral em cada um dos pontos quatro subpontos para a determinação do padrão local. Observou-se que todos os pontos estão sob influência antrópica, assim, a classificação do solo

tornou-se inviável, também, em função da impossibilidade de perfuração superior à 30 cm.

3.1.3. Caracterização dos pontos de monitoramento

Para o trabalho foram determinados diferentes pontos de monitoramento, divididos e classificados de acordo com suas características e interferências na micro bacia do Canal das Marés. Para tanto, foram organizados da seguinte forma, de acordo com a (FIGURA 6) e a (TABELA 2).

FIGURA 6 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA



FONTE: Google Earth, (2016)

TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DO SOLO.

BLOCO	PONTO	COORDENADA DOS PONTOS
RESIDENCIAL (A)	Praça	UTM22J 074 8589-717 4603
		UTM22J 0748581- 7174622
		UTM22J 0748589-717 4645
		UTM22J 0748589-717 4645
	Escola Municipal Eloina Loyola de Camargo Viana	UTM22J 074 8723-717 5031
		UTM22J 074 8744-717 4988
		UTM22J 074 8752-717 4991
		UTM22J 074 8762-717 4980
	Campo de futebol	UTM22J 074 8579-717 4625
		UTM22J 074 8589-717 4646
		UTM22J 074 8602-717 4617
		UTM22J 074 8587-717 4598
	Praça próxima à igreja Santo Antônio	UTM22J 074 9199-717 5700
		UTM22J 074 9178-717 5757
		UTM22J 074 9199-717 5754
		UTM22J 074 9287-717 5724
INTERMEDIÁRIO (B)	Depósito da empresa Blue Sea Logística	UTM22J 074 9045-717 5903
		UTM22J 074 9038-717 5909
		UTM22J 074 9076-717 5868
		UTM22J 074 9104-717 5892
	Rua Gov. Manoel Ribas, próximo do Col. Eston. Estados Unidos	UTM22J 074 9148-717 6213
		UTM22J 074 9128-717 6183
		UTM22J 074 9103-717 6178
		UTM22J 074 9083-717 6153
	Ao lado do Elevado da Policia Militar	UTM22J 074 9032-717 6054
		UTM22J 074 9042-717 6045
		UTM22J 074 9064-717 6032
		UTM22J 074 9101-717 6002
	Rua Gov. Manoel Ribas esquina com Comendador Correa Jr	UTM22J 074 9255-717 6330
		UTM22J 074 9272-717 6317
		UTM22J 074 9315-717 6291
		UTM22J 074 9234-717 6348
	Praça do Rocio, ao lado da estação de tratamento de esgoto em construção	UTM22J 074 8221-717 6788
		UTM22J 074 8216-717 6801
		UTM22J 074 8215-717 6912
		UTM22J 074 8228-717 6827
INDUSTRIAL (C)	Rua Professor Cleto, esquina com Professor Machado	UTM22J 074 8708-717 6293
		UTM22J 074 8717-717 6285
		UTM22J 074 8721-717 6282
		UTM22J 074 8735-717 6274
	Rua Gabriel de Lara com Frei esquina com a Rua Frei José Tomas, ao lado do Sal Diana	UTM22J 074 8635-717 6500
		UTM22J 074 9625-717 6490
		UTM22J 074 8618-717 6485
		UTM22J 074 8597-717 6464
	Rua Xavier da Silva	UTM22J 074 8755-717 5889
		UTM22J 074 8749-717 5898
		UTM22J 074 8727-717 5916
		UTM22J 074 8714-717 5926
FLORESTA ESTADUAL DO PALMITO (D) (testemunha)		UTM22J 074 5575-716 7580
		UTM22J 074 5596-716 7585
		UTM22J 074 5551-716 7565

3.1.3.1. Bloco A (Residencial)

Bloco caracterizado pela predominância de residências, localizado na praça Dr. Belmiro S. da Rocha, entre a Escola Municipal Eloina Loyola de Camargo Viana e o campo de futebol ao lado do viaduto da Av. Roque Vernalha. Região com grande movimentação de carros de passeio, o ônibus do transporte coletivo. Como está à margem da Av. Ayrton Sena, recebe fluxo moderado de veículos pesados, caracterizados pelo transporte, predominantemente, de contêineres.

3.1.3.2. Bloco B (Intermediário)

Localizado entre as ruas Rua Gov. Manoel Ribas, próximo do Colégio Estadual Estados Unidos, ao lado do Elevado da Polícia Militar; Rua Gov. Manoel Ribas esquina com Comendador Correa Jr, tem como principal fator determinante de localização o Depósito da empresa Blue Sea Logística, é uma empresa de logística de cargas portuárias, em específico movimentação, armazenagem e distribuição de cargas e contêineres. Área com fluxo entre moderado e elevado de veículos pesados e movimentação moderada de demais veículos.

3.1.3.3. Bloco C (Industrial)

Entre as ruas Professor Cleto, esquina com Professor Machado; Rua Gabriel de Lara com Frei esquina com a Rua Frei José Tomas, ao lado do Sal Diana; Rua Xavier da Silva e Praça do Rocio, este bloco é caracterizado pela presença das fábricas e manipuladoras de fertilizantes, terminas de armazenagem de cargas em geral, e o próprio Porto de Paranaguá, caracterizando, assim, fluxo elevado de veículos. No centro deste bloco, encontramos a Colégio Estadual Estados Unidos, onde os estudantes encontram-se em grande risco de vulnerabilidade ambiental em função dos casos de contaminação não só pelos elementos-traço, mas também em função dos constantes alagamentos, desperdício de cereais que servem de alimento para roedores e aves, vetores de zoonoses, e constante exposição à matérias particulados de diferentes fontes em forma de poeira. O ponto de coleta localizado na praça do Rocio, é composto por solo de origem de sedimento marinho, retirado do canal da galheta.

3.1.3.4. Bloco D (Testemunha)

A Floresta Estadual do Palmito é Unidade de Conservação de uso sustentável, possui 530 hectares. Anteriormente a posse era da Reflorestadora Banestado S/A, hoje chamada de Ambiental Paraná Florestas S/A, passou, nos anos de 1995, a ser administrada pelo IAP, mas só à partir do Decreto Estadual nº 4493/1998 se tornou uma das cinco Florestas Estaduais administradas pelo Instituto Ambiental do Paraná. (IAP, 2015; SEZERINO, 2012; CARRANO, 2006).

A Floresta Estadual do Palmito (FEP) está localizada no município de Paranaguá, nas Coordenadas Geográficas 25° 35' latitude sul e 48° 32' longitude oeste (IAP, 2015). A FEP, está inserida no perímetro urbano do município, delimitada ao sul com a rodovia PR 407, ao norte com o Canal da Cotinga (Baía de Paranaguá), ao leste com o rio dos Almeidas e a oeste com o rio Ribeirão dos Correias e cercada por ocupações irregulares. (SEZERINO, 2012).

3.1.3.5. Equipamento utilizado

Para a delimitação dos pontos foi utilizado o GPS Garmin® Etrex 10, no sistema de projeção Universal Transversa de Marcator (UTM). Foram coletadas 48 amostras, abrangendo 4 blocos e 4 pontos em cada bloco. No entorno de cada ponto selecionado foram demarcados 4 subpontos com raio 6-8 metros foram coletadas quatro amostras simples na camada de 0 a 5 cm, quatro de 5-10 cm e outras 4 de 10-20 cm de profundidade, formando 3 amostras compostas. Após a homogeneização das amostras simples, obteve-se cerca de 1 kg de solo em cada ponto amostral como mostra o (QUADRO 3).

QUADRO 3 - CAMPANHAS DE CAMPO



A amostragem em área de mata e na camada superficial visou atender ao disposto na Resolução CONAMA 420/2009, que trata da determinação de valores de referência de qualidade para elementos-traço nos solos do Brasil.

O trabalho de campo foi planejado para três épocas do ano acompanhando ciclo da safra 2015/2016 no estado. A primeira coleta foi realizada na pré safra, que compreende os meses de (janeiro e fevereiro) de 2015, época em que há fluxo intenso de veículos tanto de descarga da safra de verão e retorno de cargas com fertilizante Contudo, esta etapa coincide com a estação chuvosa no litoral. A segunda etapa de coleta foi a entre safra, (junho e julho) de 2015, quando há fluxo moderado dos

veículos tanto de descarga das safras de inferno e, também, com retorno com fertilizantes.

3.2. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

Após a coleta do solo, o material foi colocado para secar em bandejas de papelão ao ar livre por 15 dias de acordo com EMBRAPA (1997, p. 3). Uma vez no laboratório, as amostras de solo foram submetidas à tamisação em peneira de 2 mm, de forma a se obter a terra fina seca ao ar (TFSA). Para o estudo, foram analisados os níveis dos metais Cu, Cr, Pb, Zn e Ni, pois baseiam-se nos parâmetros de potencial de toxicidade aos seres vivos. (BRASIL, 2009; OGA, 2003). Os atributos físicos e químicos foram determinados de acordo com os procedimentos descritos por EMBRAPA (1997): pH em CaCl_2 à 0,01M, na relação solo/solução 1:2,5.

Subamostras dos solos, em triplicata, foram submetidas ao ataque ácido para a completa dissolução dos componentes minerais seguindo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América METHOD 3050B. (US.EPA, 2007; PELOZATO et al., 2011; MACHADO et al., 2011; BOECHAT, 2014).

3.2.1. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS

Para o trabalho, foi utilizada a metodologia US.EPA 3050b descrita por (US.EPA, 2007). Para tanto, foram seguidos os seguintes procedimentos. Elementos ligados em estruturas de silicato não são, normalmente, dissolvido por este procedimento, assim como, não são, geralmente, móveis no ambiente. Após a pesagem de aproximadamente 1g de solo (TFSA) em balança analítica, marca/modelo: Marte AY220, 5 dígitos, amostras de solo foram transferidas para o tubo de digestão e submetidas à digestão ácido-peróxido, com os ácidos nítrico (HNO_3), concentrado com 68% v/v de pureza da marca VETEC®, e clorídrico (HCl) concentrado, com 65% v/v de pureza da marca VETEC®. Além destes, foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à 30% v/v da marca ASHER® na concentração de 30 % v/v, em forno de bloco digestor, SOLAB® mod. SL – 25/40, conforme os procedimentos descritos no método US.EPA 3050b.

O material foi filtrado com filtro de papel Whatman No. 41 ou equivalente, passado para balão volumétrico aferido e, posteriormente, foi avolumado para 100 ml com água ultrapura (Milli-Q).

3.2.2. PREPARO DO EQUIPAMENTO DE LEITURA

A leitura das concentrações dos elementos-traço foram realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Varian® Modelo AA-240 FS, (FIGURA 7), do Laboratório de Precisão da Universidade Federal do Paraná – Setor Litoral.

FIGURA 7 - ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DO LABORATÓRIO DA UFPR SETOR LITORAL.



Para utilização do FAAS foram geradas curvas de calibração para cada metal analisado, a partir de soluções padrões certificadas para AAS fornecido pela fabricante SpecSol®.

Para geração das curvas foram preparados soluções de concentrações variadas, de acordo com cada elemento, baseando-se nos valores determinados no manual do próprio equipamento. De forma geral, para as concentrações de cada ponto da curva variando entre 30, 20, 10, 5, 1, 0,5 e 0,1 ppm da solução certificada com concentração de 1.000 mg/l, foram obtidas pelos seguinte método:

- 30 ppm: adição de 3 mL da solução padrão.
- 20 ppm: adição de 2 mL da solução padrão.

- 10 ppm: adição de 1 mL da solução padrão.
- 5 ppm: adição de 500 µL da solução padrão.
- 1 ppm: adição de 100 µL da solução padrão.
- 0,5 ppm: adição de 50 µL da solução padrão.
- 0,1 ppm: adição de 10 µL da solução padrão.

3.2.3. LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO

Os limites de detecção (LD) de cada elementos obtido no Absorção Atômica, foram calculados com base na (EQUAÇÃO 1). (LIMA, 2013, p. 65; BUSCHLE, 2013, p. 18):

EQUAÇÃO 1 – LIMITE DE DETECÇÃO.

$$LD = 3s + Ma$$

Onde:

LD = valor do limite de detecção;

Ma = valor médio da concentração da de 10 do branco de amostras;

s = desvio padrão das leituras

Uma vez que, analiticamente, o valor de concentração zero não é determinado, o teor mínimo na solução de leitura pode ser estabelecido como o limite de detecção (LD) do aparelho usado. Nessas situações calculou-se o limite de detecção praticável dos solos, multiplicando o LD pelo fator de diluição das amostras para obtenção da solução de leitura.

Todos os padrões foram diluídos em balões 25 ml de água ultrapura (Mili-Q). Os padrões foram passados no equipamento e as curvas geradas com os resultados mensurando dos diferentes padrões. Obtendo-se as curvas para cada metal, as amostras foram analisadas, sendo o resultado expresso em ppm (partes por milhão) mg.l⁻¹ e depois convertidos para o limite de quantificação praticável (LQP), ou seja, quantidade real na amostra de solo através das (EQUAÇÕES 2 e 3), para unidade de mg/kg de peso.

EQUAÇÃO 2 - LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO PRATICÁVEL (LQP) NO SOLO.

$$(LQP = L \times FD)$$

onde:

LQP = Limite de quantificação praticável no solo

L = Leitura obtida no equipamento.

FD = Fator de Diluição.

EQUAÇÃO 3 – FATOR DE DILUIÇÃO

$$\left(FD = \frac{v}{p} \right)$$

onde:

FD = Fator de Diluição

v = Volume do balão

p = Peso da amostra

3.3. TRATAMENTO DOS DADOS

3.3.1. Análises Estatísticas

A análise estatística foi realizada com o emprego do software ASSISTAT versão 7.7 beta. As médias das concentrações de elementos foram comparadas através do teste de Tukey, com valores significativos ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$), significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$) e não significativo ($p \geq .05$). O delineamento considerado foi inteiramente casualizados, onde foram realizadas correlações entre os teores dos elementos-traço entre os pontos de coleta e os perfis do solo, foram gerados para proporcionar melhor visualização dos resultados no Excel. (SILVA F. , 2011).

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. pH

As amostras apresentaram pH entre 3,60 e 7,15 na primeira coleta de campo e 3,84 e 5,59, na segunda (TABELA 3), condição que reduz a sorção e aumenta a solubilização e mobilidade da maior parte dos elementos-traço nos solos. Se observou diferença entre as médias do pH devido as épocas de coleta, pois, a primeira coleta foi durante estação chuvosa no litoral, fator este que, estatisticamente, não influenciou, a medição nos horizontes. As médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades.

Estatisticamente, na primeira coleta, apresentou os mesmos resultados do pH para os Blocos Residencial e Industrial, e diferença entre os demais blocos. Já, na segunda coleta, houve uma alteração nesse cenário em função da época de coleta, onde, ocorreu igualdade estatística entre os Blocos Residencial, Intermediário e Industrial. Em ambos os casos, não foi aplicado o teste de comparação de médias de interação por que a estatística do teste (F) não foi significativo.

Esse parâmetro físico-químico dos solos, aparentemente, foram mais afetados pela localização do ponto de coleta, como os menores valores encontrados na Testemunha, ou seja, na Floresta do Palmito, onde ocorre a predominância de mata fechada, isso se dá em função da influência da matéria orgânica na formação de cargas negativas nos solos. Nota-se que nas duas campanhas de campo, a Testemunha apresentou os menores resultados durante a pesquisa, fato este que corrobora com Troeh; Thompson (2007, p. 229), onde salientam que a vegetação influencia no pH do solo de uma forma complexa, por que ela produz matéria orgânica e influencia na lixiviação, em função da formação de ácidos orgânicos, os quais aumentam a capacidade de troca de cátions e, conseqüentemente, diminuem a porcentagem de saturação de base e diminuem o pH

Além disso, outro fator que altera de forma significativa na variação dos resultados é a possibilidade de alagamento de algumas áreas na estação chuvosa. De acordo com Sousa et. al. (2012), o pH é alterado em função de alagamentos da seguinte forma:

- a) em solos ácidos, sofre decréscimo nos primeiros dias de alagamento, diminuindo à um valor mínimo e em seguida sobe para estabiliza-se em 6,5 e 7. Aquele fato ocorre pelo acúmulo de CO_2 e este, pelas reações de oxirredução com o processo de consumo do Hidrogênio.
- b) em solos alcalinos, o pH sofre um leve decréscimo, ou permanece estável. Isso se dá em função do equilíbrio químico entre o CO_2 , carbonatos de sódio e cálcio ali presentes.

TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DO POTENCIAL DE pH, EM CaCl_2 0,01 M, DO SOLO DA ÁREA DE ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

		pH	
LOCAIS	RESIDENCIAL	Coleta 1 7,15a	Coleta 2 5,59a
	INTERMEDIÁRIO	6,50b	5,35a
	INDUSTRIAL	7,01a	5,28a
	TESTEMUNHA	3,60c	3,84b
PROFUNDIDADES	0-5 cm	6,17a	4,96a
	5-10 cm	6,03a	5,02a
	10-20 cm	6,08a	5,06a
		CV% = 5.88	CV% = 8.83

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey à 1%: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

As FIGURAS 8 e 9, apresentam os gráficos que representam o potencial do pH nos pontos em função do local de coleta e nos perfis, respectivamente.

Na FIGURA 8, se observa uma leve alteração nos resultados obtidos para o pH do solo entre as duas coletas. Nos Blocos Residencial e Industrial, houve a acidificação do solo na transição da primeira para a segunda coleta, fato este influenciado pela interação com a água no solo, como já abordado anteriormente.

Nota-se que, na Testemunha, que apresentou pH ácido em torno de 3,6 e 3,8, a Matéria Orgânica influencia na agregação, e consistência, capacidade de retenção de água no solo e capacidade de tamponamento, o que estabiliza os valores de pH.

A FIGURA 9 representa a alteração do pH em função da profundidade e, como mencionado anteriormente, não apresentou diferenças significativas entre os pontos amostrados.

FIGURA 8 – GRÁFICO COM AS MEDIÇÕES DO pH NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

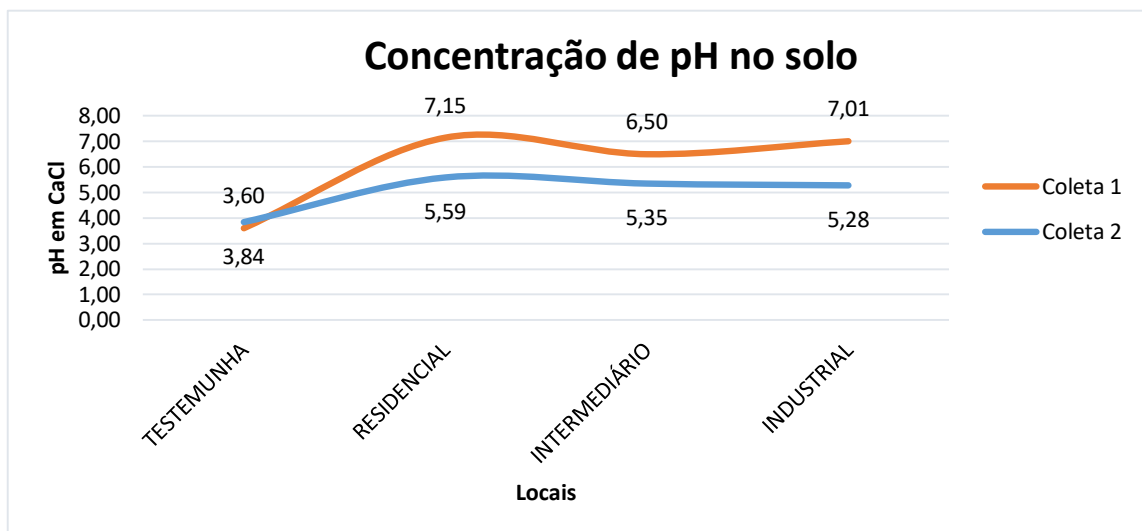
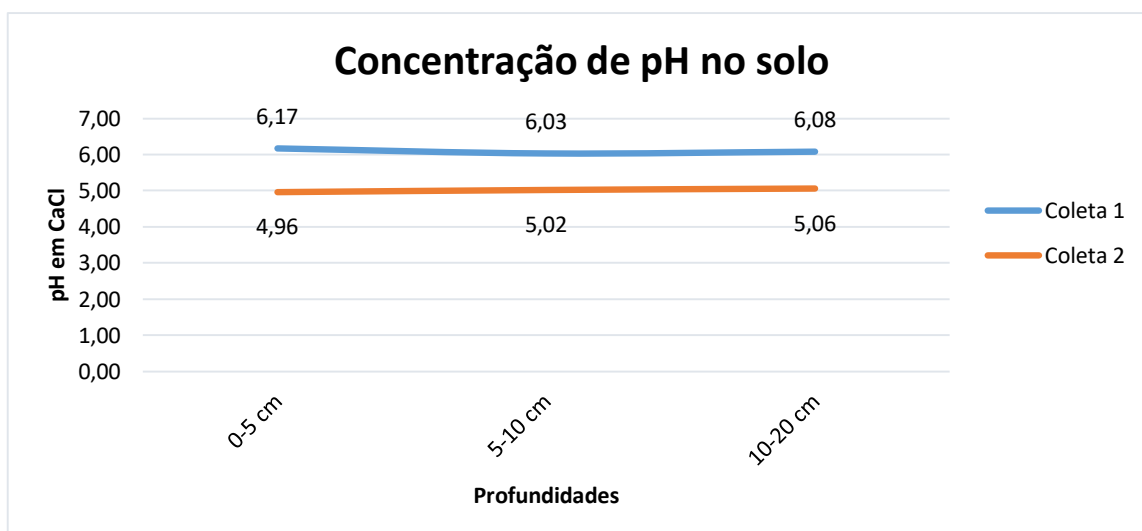


FIGURA 9 - GRÁFICO DAS MEDIÇÕES DE pH NO SOLO, EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



4.2. ELEMENTOS ESSENCIAIS

4.2.1. Concentração de Níquel (Ni)

Como pode ser observado na TABELA 4, da concentração do elemento Níquel no solo, na primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades. Assim como para Cobre, as médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das

letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades. As maiores concentrações do elemento Ni no solo, podem ser observadas na profundidade de 0-5 cm em todos os blocos estudados, contudo, o que chama a atenção foi o comportamento do elemento no Bloco Industrial, onde, estatisticamente, houve distribuição homogênea nas três profundidades estudadas, 31,66, 33,55 e 30,70 mg/kg de solo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm, respectivamente. Além disso, pode ser observado que, este mesmo bloco, apresentou, na profundidade de 5-10 cm, a maior concentração de elemento entre as áreas estudadas. A Testemunha apresentou a maior concentração de Ni na profundidade de 5-10 cm, 20,93 mg/kg de solo.

Para a concentração do elemento no solo, na segunda coleta, houve correlação significativa à 5% nas médias de interação entre blocos e profundidades. Assim, observamos que, estatisticamente, em todos os blocos houve a distribuição homogênea do elemento nos perfis do solo, sendo que as maiores concentrações foram nas profundidades de 10-20 cm. Contudo, quando analisamos separadamente as profundidades, notam-se diferenças entre elas, pois, para a profundidade de 0-5 cm, as concentrações obedecem a seguinte escala Bloco Testemunha (28,23 mg/kg) \geq Bloco Residencial (22,95 mg/kg) $>$ Bloco Industrial (13,46 mg/kg) \geq Bloco Intermediário (14,46 mg/kg). Para a profundidade de 5-10, as concentrações obedecem a seguinte escala Bloco Testemunha (24,45 mg/kg) \geq Bloco Residencial (22,27 mg/kg) $>$ Bloco Intermediário (14,70 mg/kg) $>$ Bloco Industrial (8,09 mg/kg). Para a profundidade de 10-20, as concentrações obedecem a seguinte escala Bloco Residencial (26,44 mg/kg) \geq Bloco Testemunha (20,96 mg/kg) \geq Bloco Industrial (17,81 mg/kg) $>$ Bloco Intermediário (7,71 mg/kg).

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*.

		Profundidades		
Bloco		0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
COLETA 1	Bloco Residencial	28,46 aA	21,43 bB	16,45 bB
	Bloco Intermediário	34,22 aA	19,56 bB	19,78 bB
	Bloco Industrial	31,66 aA	33,55 aA	30,71 aA
	Testemunha	11,27 bB	20,93 bA	17,17 bAB
		CV% = 17.07		
COLETA 2	Bloco Residencial	22,95 abA	22,27 abA	26,44 aA
	Bloco Intermediário	14,46 bA	14,70 bcA	7,71 bA
	Bloco Industrial	13,46 bAB	8,09 cB	17,81 aA
	Testemunha	28,23 aA	24,45 aA	20,96 aA
		CV% = 27.59		

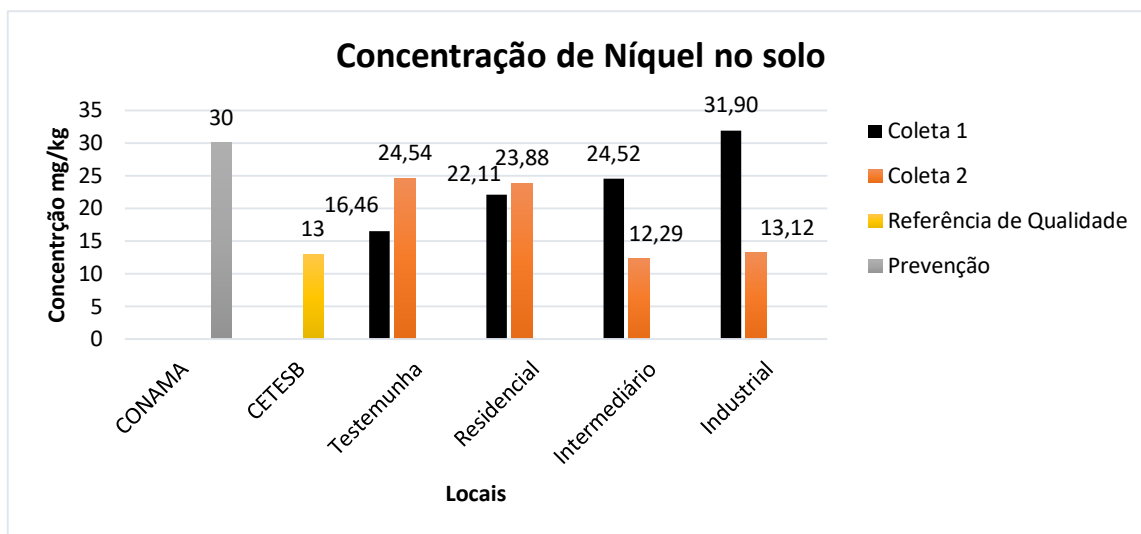
*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade, para a primeira coleta e de 5% para a segunda: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

Na comparação entre a concentração dos blocos nas épocas de coleta, podemos observar na FIGURA 10 que, a maior concentração do elemento foi efetivamente no Bloco Industrial, pois, apresentou uma concentração de 31,90 mg/kg de Ni no solo, acima do VP determinado pela Resolução 420/09 do CONAMA, 30 mg/kg de solo. Valor, este que é quase três vezes acima do VQR proposto pelo CETESB, 13 mg/kg de solo. Além disso, todos os pontos de monitoramento superaram o VQR do CETESB.

Entre tanto, quando são observados os dados das coletas separadamente, vemos uma ordem crescente nos resultados da primeira coleta com o Bloco Testemunha apresentando a menor concentração de Ni, 16,46 mg/kg seguido das médias 22,11; 22,51 e 31,90 mg/kg dos Blocos Residencial, Intermediário e Industrial, respectivamente. Na comparação com a segunda coleta, vemos que, no Bloco Testemunha, houve um aumento na concentração no solo, passando de 16,46 para 24,54 mg/kg e no Bloco Residencial, leve aumento, passando de 22,11 para 23,88 mg/kg e, em contrapartida, houve a diminuição nas médias dos blocos Intermediário e Industrial 24,52 para 12,29 mg/kg e 31,90 para 13,12 mg/kg respectivamente.

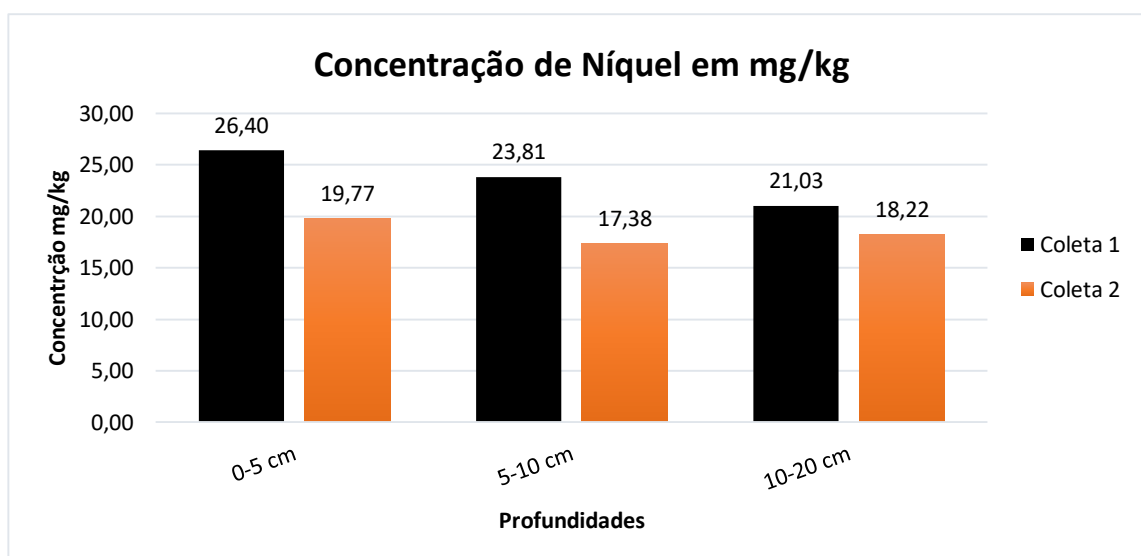
Por ser amplamente disperso nas rochas em forma de pequenos cristais e, liberado por intemperização, forma cátions que podem ser adsorvidos pela permuta de outros cátions, além disso, está sujeito à lixiviação gradual (TROEH; THOMPSON, 2007, p. 222).

FIGURA 10 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



A FIGURA 11, demonstra a tendência que o elemento teve em se estabilizar em todas as camadas do solo, pois, comparando-se a época em que foram realizadas as coletas, houve leve alteração na deposição nas camadas, proporcionadas pela distribuição e estabilização no solo. Para Ribeiro (2013), a solubilidade do Ni no solo é influenciada pelo pH, pela presença de matéria orgânica e argilas e íons de manganês e ferro no solo, sendo que a mobilidade do níquel no solo aumenta com a diminuição do pH, e grande parte dos compostos de Ni são solúveis para valores de pH inferiores a 6,5.

FIGURA 11 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL, (mg/kg) NO SOLO, EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



4.2.2. Concentração de Zinco (Zn)

Como pode ser observado na TABELA 5, referente à concentração do elemento Zinco no solo, na primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades. Assim como nos demais, as médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades.

Pode ser observado que, estatisticamente, uma escala decrescente na concentração de Zn no solo durante os perfis. As maiores concentrações de Zn foram encontradas nas camadas superiores 0-5 cm em todos os blocos, com exceção da Testemunha, onde o elemento se distribuiu por igual em todas as camadas. Ainda, é possível observar que as maiores concentrações foram no Bloco Intermediário, 196,57 mg/kg de solo no perfil de 0-5 cm, 105,54 mg/kg, 5-10 e 71,88 mg/kg de solo no perfil de 10-20 cm, seguido do Industrial e do Residencial. Isso se dá em função das características das dinâmicas de cada bloco. Esse fato se dá em função da presença constante de automóveis, veículos pesados, do transporte público, trens, contêineres e entre outros, nas regiões. São áreas de grande fluxo de veículos e além de, no caso do Bloco Industrial, a presença da maior parte das empresas da região portuária.

Se observa, na segunda coleta, uma leve alteração do cenário anterior, pois, mantiveram-se as diminuições nas concentrações de Zn em função do perfil do solo, no Bloco Residencial, na profundidade de 5-10 cm o valor da concentração do elemento quase dobrou, passando de 27,19 mg/kg para 40,47 mg/kg no solo indicando que houve a movimentação no perfil, pois, o elemento Zn tem maior mobilidade no solo, corroborando com (TEIXEIRA, 2008, p. 85). O Bloco Intermediário permanece apresentando os maiores níveis de Zn em função da dinâmica e diferentemente da primeira coleta, tanto neste quanto no Bloco Industrial, apresenta correlação positiva entre a camada de 0-10 cm, onde teve a maior capacidade de retenção de Zn, mesmo a durante a estação chuvosa.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE ZINCO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*.

		Profundidades		
	Bloco	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
COLETA 1	Bloco Residencial	55,89 cA	27,19 cB	21,09 cB
	Bloco Intermediário	196,57 aA	105,54 aB	71,88 aC
	Bloco Industrial	82,38 bA	54,69 bB	46,98 bB
	Testemunha	9,35 dA	7,44 dA	9,56 cA
		CV% = 14.03		
COLETA 2	Bloco Residencial	51,47 cA	40,47 cB	22,97 cC
	Bloco Intermediário	149,15 aA	116,45 aB	65,47 aC
	Bloco Industrial	88,70 bA	53,50 bB	31,15 bC
	Testemunha	7,18 dA	6,38 dA	7,46 dA
		CV% = 9.93		

*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade

As FIGURAS 12 e 13 demonstram os níveis de concentração do elemento Zn no solo. A concentração mais expressiva de Zn pode ser encontrada no Bloco Intermediário, em função da dinâmica local e, como pode ser observado, os níveis do elemento no solo alcançaram 124,66 mg/kg, um nível ambientalmente, altamente preocupante. Corroborando com PIRES (2004, p. 15), onde determina que a concentração de Zn no solo, em função do material de origem, varia de 1 a 315 mg/kg, entretanto, considera que o limite tolerável para um solo ser considerado contaminado com Zn é de 50 mg/kg. Além disso, estes valores estão acima, também dos VQR e Prevenção propostos por CETESB, 60 e 80 mg/kg, respectivamente podemos considerar que esses valores são exorbitantes, porém, se comparados com a resolução do CONAMA, está próximo de 50% do valor. Assim como o Ni, o Zn forma cátions que podem ser adsorvidos pela permuta de outros cátions, além disso, está sujeito à lixiviação gradual. Quando o pH do solo é elevado (próximo ou acima da neutralidade), o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, de Al e de Mn. KUMMER (2011, p. 2011) e apresentam baixa solubilidade (TROEH; THOMPSON, 2007, p.235). Pode-se dizer, também, que estes resultados estão acima dos resultados obtidos no estudo de BOECHAT (2014, p. 32), lugar em que aponta elevados níveis de Zn em área de extração de minério de ouro, onde obteve resultados entre 35 a 553 mg/kg de solo.

Os níveis do elemento Zn podem, ao longo do tempo, estabelecer valores superiores aos níveis de concentração padrão, determinados para o estado, pois de acordo com TEIXEIRA (2008, p. 91), os níveis aceitáveis de Zn variam entre 5,4 e 194

mg/kg, valor este que, estatisticamente, foi superado pelo Bloco Intermediário na primeira coleta.

FIGURA 12 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

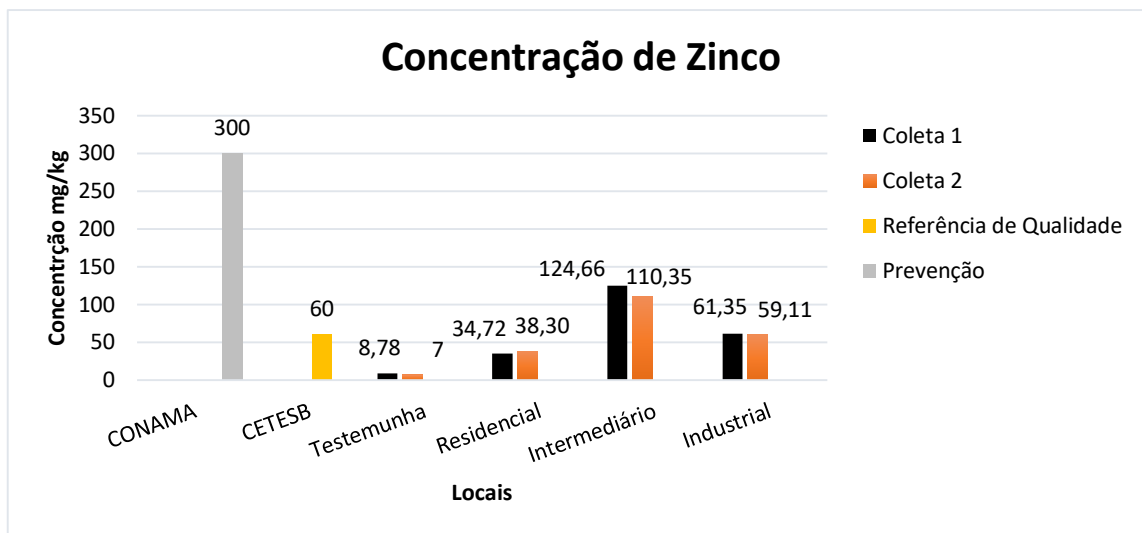
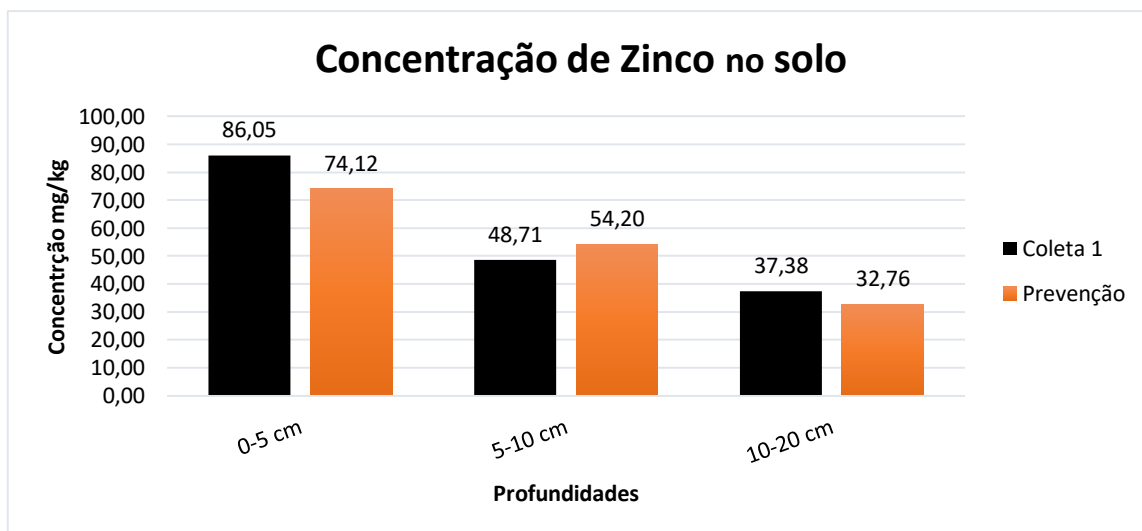


FIGURA 13 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015



4.3. ELEMENTOS NÃO ESSENCIAIS

4.3.1. Concentração de Cobre (Cu).

A TABELA 6, apresenta a comparação estatística entre os dados obtidos nas campanhas de campo. Como pode ser observado, na concentração do Cu no solo da primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre

blocos e profundidades. As médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades.

Na primeira coleta, a maior concentração do elemento Cu no solo foi observada na profundidade de 0-5 cm no Bloco Intermediário, onde apresentou uma concentração de 63 mg/kg do elemento, seguido da profundidade de 5-10 cm no bloco Industrial, o qual apresentou concentração de 46,20 mg/kg e, em seguida, com valores indistintos, estatisticamente, os Blocos Intermediário em Industrial apresentaram concentrações de 36,45 e 32,97 mg/kg para as profundidades de 5-10 e 0-5 cm, respectivamente. Tanto no bloco residencial quanto na testemunha, a distribuição do elemento manteve-se homogênea, indicando baixa movimentação no solo. Observa-se ainda, que no Bloco Intermediário houve uma distribuição do elemento nos perfis do solo e, no caso do Bloco Industrial houve uma maior concentração na profundidade de 5-10 cm.

Na segunda campanha, pode ser observado que o elemento Cu, teve, estatisticamente, a mesma distribuição nos perfis do solo tanto para o Bloco Testemunha como para os Blocos Residencial e Intermediário. A maior concentração do elemento pode ser observada no Bloco Intermediário em todas as profundidades, mais em especial a de 10-20 cm, onde apresentou a maior concentração entre todos os blocos e perfis 61,39 mg/kg. Ainda segundo a tabela, é possível observar que Bloco Intermediário apresentou as maiores concentrações da segunda coleta, onde os valores para os perfis 0-5, 5-10, e 10-20 cm foi de 38,10 mg/kg, 33, 28 mg/kg e 61,39 mg/kg, respectivamente.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*

		Profundidades		
	Bloco	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
COLETA 1	Bloco Residencial	10,55 dA	8,20 dA	9,95 dA
	Bloco Intermediário	63 aA	36,45 bB	16,57 cC
	Bloco Industrial	32,97 bB	46,20 aA	27,67 aC
	Testemunha	20,10 cA	19,65 cA	20,92 bA
		CV% = 5.89		
COLETA 2	Bloco Residencial	15,21 bA	12,23 bA	15,96 bA
	Bloco Intermediário	38,10 aB	33,28 aB	61,39 aA
	Bloco Industrial	11,85 bA	8,79 bA	9,33 cA
	Testemunha	2,98 cA	2 cA	2,04 dA
		CV% = 19.54		

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey à 1%: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

Na comparação entre as médias de concentração dos blocos em nas épocas de coleta, podemos observar na FIGURA 14 que, a maior concentração do elemento foi efetivamente no Bloco Intermediário, pois, apresentou concentrações de 38,67 e 44,25 mg/kg de Cu no solo, para a primeira e a segunda coleta, respectivamente. Não é possível estabelecer uma média entre as concentrações, pois, como foram realizadas apenas duas campanhas de campo e em duas estações diferentes. Estes valores foram abaixo do VP determinados pela Resolução nº 420/09 do CONAMA, o qual estabelece como VQR 60 mg/kg de solo e acima dos VQR determinados pela CETESB, 35 mg/kg de Cu no solo.

Na mesma FIGURA 14 pode ser observada a diminuição das concentrações tanto no Bloco Testemunha como no Bloco Industrial, contudo, o que diferencia as duas situações é que, para aquele a estação seca (primeira coleta) determina a movimentação pontual nos espaços em função da deriva proporcionada, principalmente, pelo vento. Já para este, o fator de maior interferência na movimentação das cargas, foi influência da estação chuvosa, favorecendo principalmente o escoamento superficial, sendo carregado para outras áreas e, conseqüentemente, os cursos d'água.

Levando em consideração que o elemento Cobre, em pH alto, forma cátions metálico que precipita em compostos de baixa solubilidade, da mesma forma que é mais solúvel em solos ácidos (TROEH; THOMPSON, 2007, p. 235 e 437), no caso da dos Blocos Testemunha e Industrial, houve a solubilização deste elemento, pois houve

a diminuição do pH justificando a diminuição da concentração. Mesmo que o pH tenha sido alterado em todos os blocos, tanto o Residencial quanto o Intermediário estão em áreas mais propícias à alagamentos. A FIGURA 15, demonstra a baixa movimentação que o elemento teve nas camadas do solo, onde houve maior deposição nas camadas inferiores, proporcionadas pelo movimento de solubilização, em alguns casos em função do pH baixo, no solo.

FIGURA 14 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

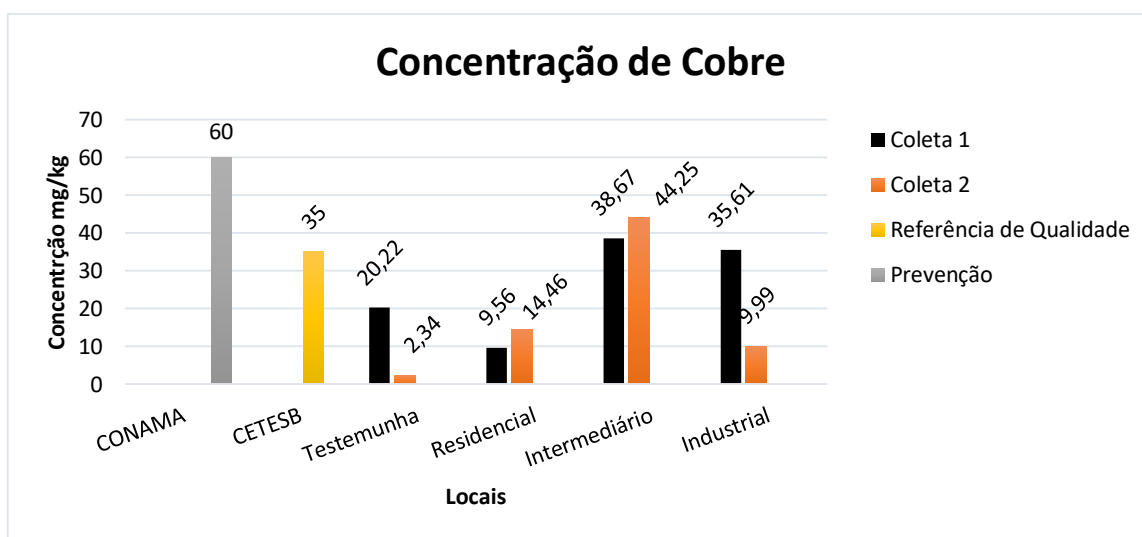
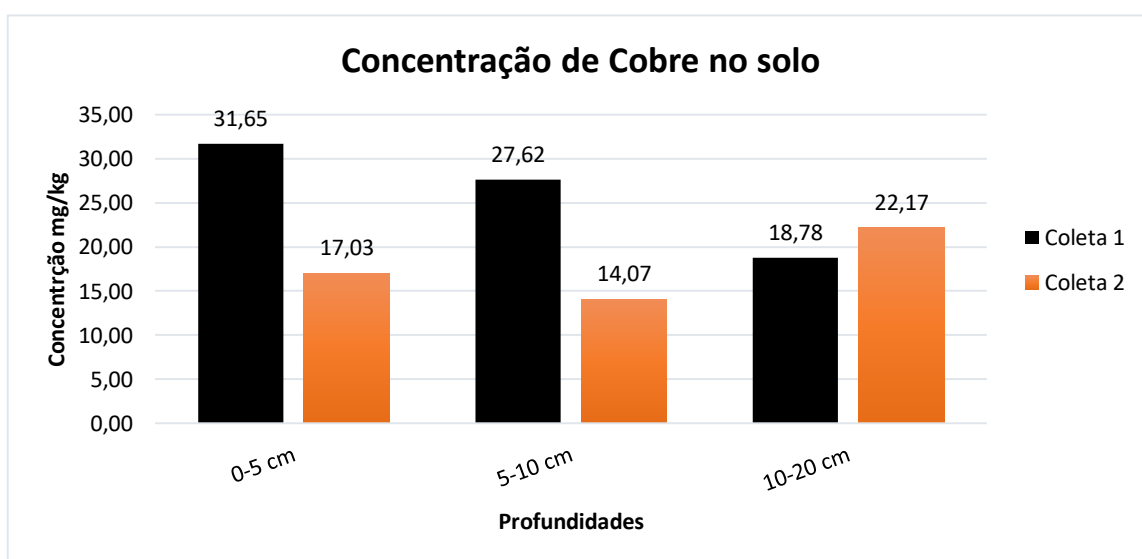


FIGURA 15 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



4.3.2. Concentração de Chumbo (Pb)

Como pode ser observado na TABELA 7, da concentração do elemento Chumbo no solo, houve correlação significativa à 5% nas médias de interação entre blocos e profundidades. Deste modo, as médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades. Constatou-se que a maior concentração de Pb, no solo foi encontrado no Bloco Intermediário na profundidade de 0-5 cm, o qual apresentou uma concentração de 43,91 mg/kg de solo, além disso, foi o local onde apresentou a maior concentração em todos os perfis. Valor este que, estatisticamente, não difere da concentração encontrada no Bloco Industrial na camada de 10-20 cm, lugar em apresenta 23,23 mg/kg de solo. Nota-se que nas profundidades de 0-5 e 5-10 cm, os Blocos apresentaram a seguinte classificação, de acordo com as concentrações de Pb no solo: Bloco Intermediário > Bloco Residencial = Bloco Industrial > Testemunha. Essa distribuição no Bloco Intermediário se dá em função de ser uma região de intensa ocupação humana e ao mesmo tempo, área de elevado tráfego de caminhões e no segundo, elevada concentração de caminhões e manipuladoras de fertilizantes, onde a dispersão de poluentes atmosféricos possivelmente aumenta os teores de elementos-traço nos solos. Observa-se ao mesmo tempo que, estatisticamente, nos blocos Residencial, Industrial e Testemunha, houve distribuição homogênea do elemento nos perfis do solo.

Na segunda coleta, pode ser observado que os teores de Pb, nos Blocos Intermediário e Industrial, nos perfis de 0-5 e 5-10 cm, apresentou concentração de 57,70 e 44,90 mg/kg de solo, respectivamente, portanto, as maiores médias estatísticas de deposição do elemento no solo. Ainda, a TABELA 7 mostra que, quando comparamos as concentrações nos perfis, notamos que os Blocos Intermediário e Residencial apresentam as maiores concentrações no perfil de 0-5, 57,70 e 21,50 mg/kg, respectivamente, da mesma forma que os Blocos Intermediário e Testemunha, na profundidade de 10-20, com 48,20 e 27,79 mg/kg, respectivamente, e os Blocos Testemunha e Residencial na profundidade de 10-20 cm, 27,58 e 22,65 mg/kg de solo, respectivamente. No caso do bloco de Testemunha, houve um aumento na concentração, se comparado com a primeira coleta, como mostra a FIGURA 17. As concentrações de cobre, chumbo e cádmio correlacionam-se como a intensidade do tráfego de veículos em superfícies tais como estradas e ruas, e

também o escoamento superficial originado dos telhados é uma fonte significativa do cobre e do cádmio (GONÇALVES, 2008).

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*.

		Profundidades		
Bloco		0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
COLETA 1	Bloco Residencial	16,19 bA	17,49 bA	15,29 bA
	Bloco Intermediário	43,91 aA	29,90 aB	29,15 aB
	Bloco Industrial	18,48 bA	18,59 bA	23,13 aA
	Testemunha	2,20 cA	2,41 cA	2,15 cA
		CV% = 17.68		
COLETA 2	Bloco Residencial	21,50 cA	11,75 cB	22,65 cA
	Bloco Intermediário	57,70 aA	48,20 aB	39,57 aC
	Bloco Industrial	39,72 bB	44,90 aA	30,27 bC
	Testemunha	21,13 cB	27,79 bA	27,58 bcA
		CV% = 9.51		

*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Em comparação, as duas coletas apresentam diferentes características associadas às campanhas de campo, pois, de acordo com A FIGURA 16 abaixo, exceto para o Bloco Residencial, na segunda coleta, todas os valores apresentaram aumento, em relação à primeira coleta. Em especial o Bloco testemunha, que passou de 15,9 para 25,5 mg/kg, evidenciando que houve grande deposição atmosférica na região, pois não é uma área de tráfego de veículos. Assim como houve a diminuição na concentração do elemento no solo no Bloco Residencial, houve, inversamente, o aumento nas concentrações nos Blocos Intermediário e Industrial, favorecidos pelo escoamento superficial e estabiliza nos perfis do solo. Fato este, evidenciado na FIGURA 17, o qual demonstra que houve, realmente, o aumento na concentração nos perfis do solo após a primeira coleta.

FIGURA 16 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

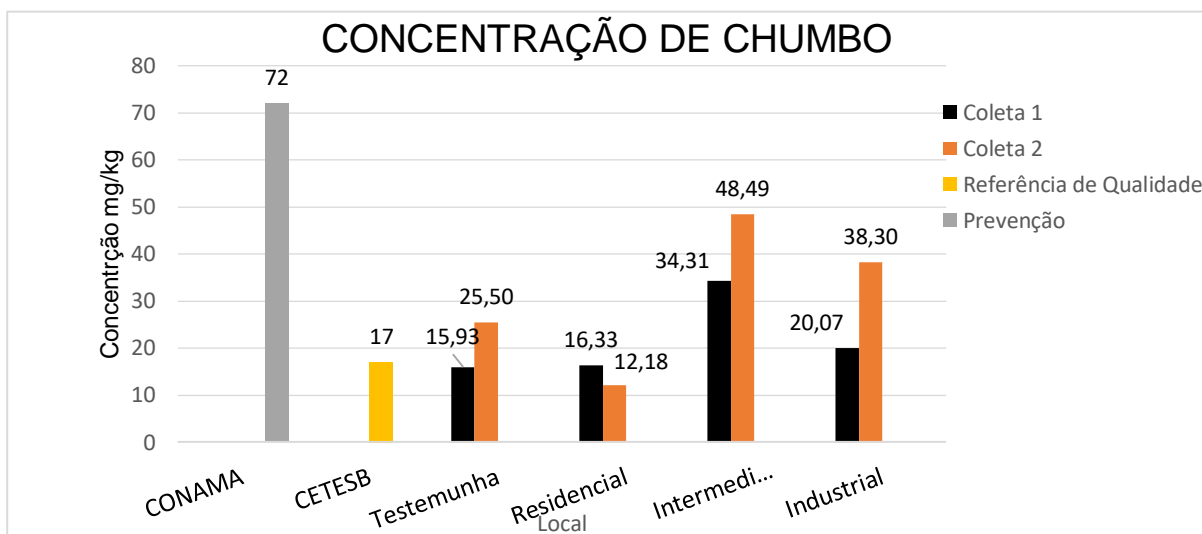
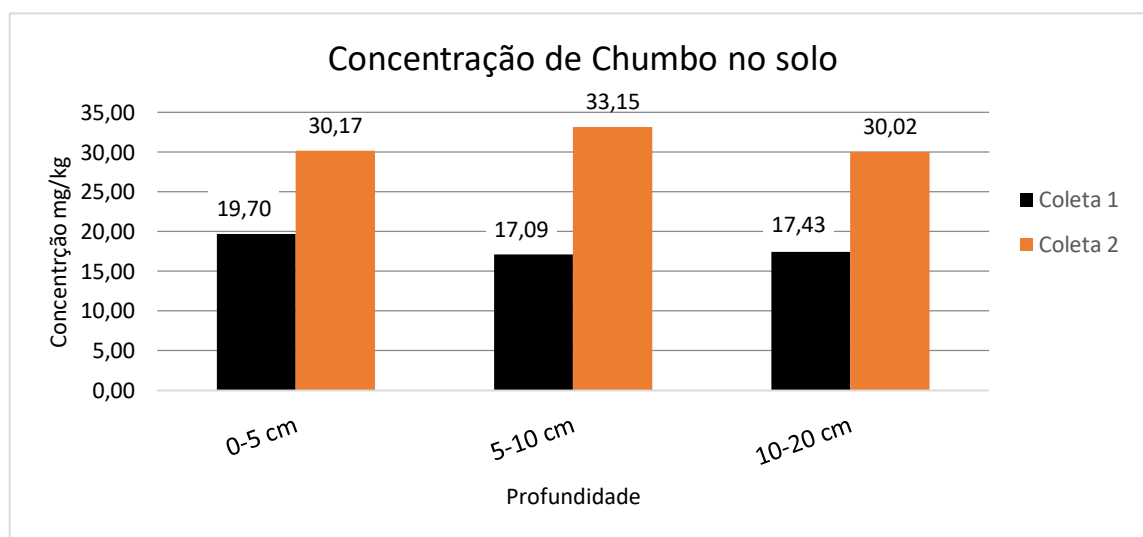


FIGURA 17 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



Durante o período de safra é comum a ocorrência de extensos engarrafamentos de veículos. Das emissões de Pb lançado por automóveis, 20 a 60% são depositados próximos à fonte geradora, o que é observado pelos altos teores deste metal nos vegetais e nos solos ao longo das rodovias de tráfego intenso (BUSCHLE, 2013). De acordo com CAMPOS (2001, p. 32), o teor de chumbo no solo pode variar de 3 a 189 mg/kg em áreas naturais com concentrações médias de 20 a 30 mg/kg. Para NACIMENTO (2014, p.22) os valores máximos encontrados na área

industrial de Araucária, Pr, foram de 64,36 mg/kg. Como pode ser observado na FIGURA 16, alguns valores da concentração de Pb no solo foram superiores aos VQR estabelecidos como referência do CETESB, principalmente os blocos Intermediário e Industrial, nas duas campanhas de campo. Estes mesmos blocos atingiram 50% do valor determinado pelo CONAMA.

4.3.3. Concentração de Cromo (Cr)

Como pode ser observado na TABELA 8, da concentração do elemento Cromo no solo, na primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades. Assim, as médias seguidas pela letra minúscula indicam a correlação entre os blocos e as médias seguidas das letras maiúsculas indicam a correlação entre as profundidades. A TABELA 8 mostra que, estatisticamente a maior concentração de Cr encontra-se no perfil de 0-5 cm, no Bloco Intermediário, com 22,32 mg/kg seguido do Bloco Residencial, na profundidade de 0-5, como 20,18 mg/kg. Ainda, segundo a tabela, fica evidente que o Bloco Intermediário apresentou as maiores concentrações ao longo do perfil solo. Nota-se, também que a Testemunha apresenta os menores valores de concentração ao longo do perfil do solo, onde apresentou concentrações de 1,64, 3,74 e 1 mg/kg de solo, nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm, respectivamente. Além disso fica claro que foram os menores resultados entre todos os elementos estudados.

Não foi aplicado o teste de comparação de médias por que a estatística do teste (F) não foi significativa para ($p > = .05$), com CV% 29.39. Como não houve correlação estatística para a segunda coleta, podemos observar na FIGURA 18, que houve aumento na concentração do elemento no solo em todos os blocos e alguns, mais do que dobraram, como por exemplo o Bloco Intermediário, que passou de 16,13 para 47,89 mg/kg. As concentrações do elemento estão muito acima do valor determinado no Bloco Testemunha chegando, no Bloco Intermediário, à marca de 5 vezes o valor de referência. Nessa mesma perspectiva, observamos que na comparação entre a primeira e a segunda coleta, houve a deposição do elemento de 2 a 4 vezes mais, em cada bloco.

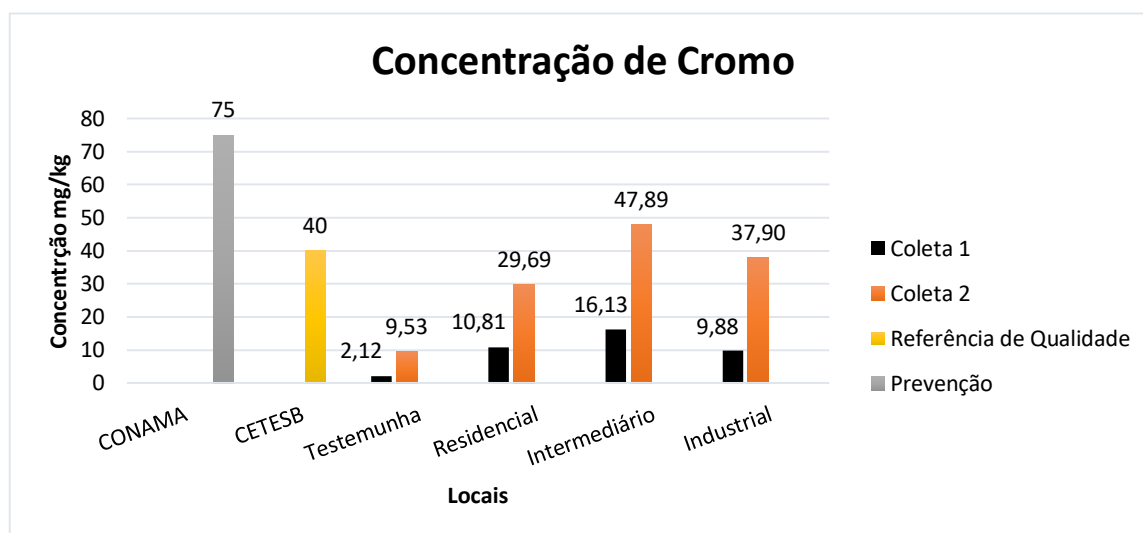
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE CROMO (mg/kg) NAS AMOSTRAS, PARANAGUÁ, PR, 2015*.

Bloco	Profundidades		
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
Bloco Residencial	20,18 bA	5,13 cC	7,12 bB
Bloco Intermediário	22,32 aA	15,02 aB	11,07 aC
Bloco Industrial	11,54 cA	8,37 bB	9,74 aB
Testemunha	1,64 dB	3,74 cA	1 cB

CV% = 10.43

*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade

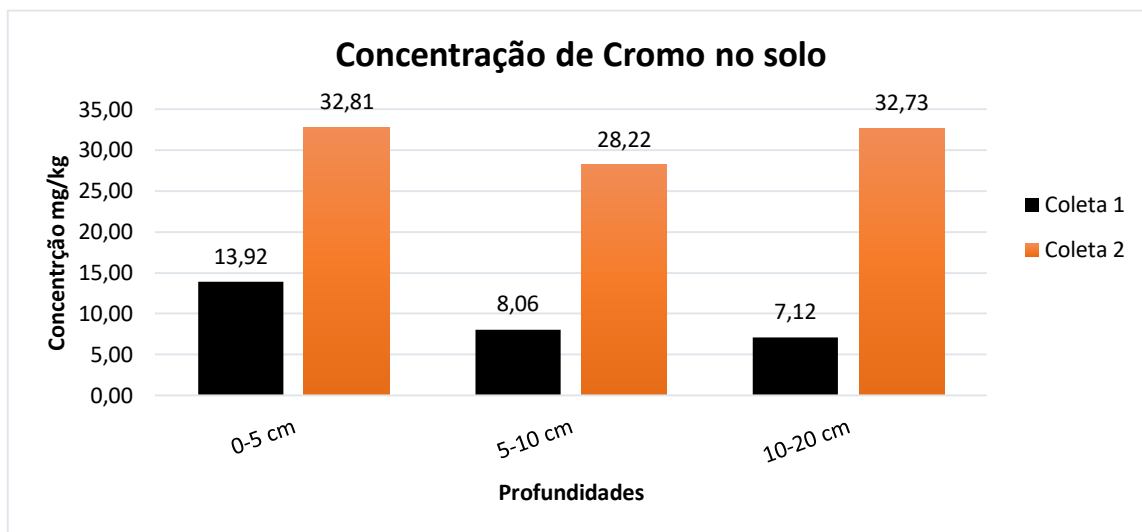
FIGURA 18 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DO LOCAL NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



Como pode ser observado na FIGURA 18, houve um aumento expressivo nas concentrações dos perfis do solo, fato este que indica a que o elemento foi depositado tanto atmosféricamente quanto por ação antrópica em iguais proporções nos blocos.

Mesmo com apenas uma das coletas apresentando interação estatística, fica claro que as concentrações de Cr estão próximas dos VQR do CETESB nos Blocos Residencial e Industrial e acima, no caso do Bloco Intermediário. De acordo com a TABELA 8 os níveis estão, muito acima dos considerados como referência (Testemunha), e próximo do limite estabelecido pelo CETESB, o que configura um risco para a população da área afetada.

FIGURA 19 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO, (mg/kg) NO SOLO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.



Tomando como base os valores determinados como VQR estabelecidos durante o trabalho com a determinação dos teores dos elementos no Bloco Testemunha, e os VQR estabelecidos pelo CETESB, além dos VP estabelecidos pelo CONAMA, como mostra a TABELA 9, fica claro que todos os elementos apresentam concentrações acima da média, e em alguns casos chega a cem vezes o limite determinado. Assim, quando analisamos separadamente cada elemento, podemos verificar que há diferença entre as épocas de coleta, muito fortemente relacionada a dois fatores. O primeiro, associado às questões relativas à chuva, pois o aumento da concentração da água no solo altera, em um primeiro momento o pH do solo e em um segundo momento o movimento dos elementos no solo. O segundo fator que interfere nos resultados é a dinâmica que cada área apresenta em cada época. É evidente que, com a chegada da safra aumenta o fluxo de veículos, o movimento de cargas dentro e fora do porto e, conseqüentemente, o desperdício de granéis sólidos, desgaste de peças e aumento da quantidade de graxas e lubrificantes no solo.

Comparando os valores do elemento-traço Cu no solo, apenas nos Blocos Industrial e Testemunha na estação chuvosa e Residencial na estação seca, apresentaram valores abaixo do estabelecido como VQR pelo CETESB. O elemento-traço Pb, na estação chuvosa, os Blocos Industrial e intermediário apresentaram valor acima de CETESB em no caso do Bloco Industrial, próximo do valor de VP estabelecido pelo CONAMA. Observando o elemento-traço Cr, o Bloco Intermediário foi acima do VQR do CETESB e muito próximo, mas abaixo do mesmo parâmetro no

Bloco Industrial, ambos na estação chuvosa. Para o elemento-traço Ni, os Blocos Intermediário e Industrial apresentaram valores muito próximos do VRQ estabelecido por CETESB na estação chuvosa e, no caso dos demais, todos foram acima deste limite. No caso do elemento-traço Zn, com exceção dos Blocos Industrial que, em ambas as estações apresentou valores muito próximos do VQR do CETESB e o Intermediário que, na estação chuvosa, apresentou quase que o dobro do VQR do CETESB, todos os demais apresentaram valores bem abaixo dos estabelecidos.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO EM (mg/kg) DOS VALORES ORIENTADORES PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO DO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PR, 2015.

VALORES ORIENTADORES PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO														
ELEMENTO	Solo (mg.kg ⁻¹)													
	RESULTADO DA PESQUISA				CONAMA					CETESB				
	VRQ*	RES.	INT.	IND.	VRQ**	Prev.	Agri.	Res.	Ind.	VRQ***	Prev.	Agri.	Res.	Ind.
Pb	13,55	14,25	41,40	29,18		72	180	300	900	17	72	150	240	4.000
Co	11,28	12,01	41,46	22,80		60	200	400	600	35	60	760	2.100	10.000
Cr	5,83	20,25	32,01	23,89		75	150	300	400	40	75	150	300	400
Ni	20,50	23,00	18,41	22,51		30	70	100	130	13	30	190	480	3.800
Zn	7,89	36,51	117,51	60,23		300	450	1.000	2.000	60	86	1.900	700	10.000

VALORES ORIENTADORES PARA ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO														
ELEMENTO	Solo (mg.kg-1)													
					CONAMA					CETESB				
							Valor de Intervenção					Valor de Intervenção		
	VRQ*	RESIDENCIAL	INTERMEDIÁRIO	INDUSTRIAL	VRQ**	Prev.	Agri.	Res.	Ind.	VRQ	Prev.	Agri.	Res.	Ind.
Pb	13,55	14,25	41,40	29,18		72	180	300	900	17	72	150	240	4.000
Co	11,28	12,01	41,46	22,80		60	200	400	600	35	60	760	2.100	10.000
Cr	5,83	20,25	32,01	23,89		75	150	300	400	40	75	150	300	400
Ni	20,50	23,00	18,41	22,51		30	70	100	130	13	30	190	480	3.800
Zn	7,89	36,51	117,51	60,23		300	450	1.000	2.000	60	86	1.900	700	10.000

* VQR DO MEU

* *VQR DO CONAMA

* VQR Valor de Referência de Qualidade (TESTEMUNHA) do autor.

**VQR estabelecido por (BRASIL, 2009)

***VQR Valor à ser definido pelo Estado (CETESB, 2014).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil, em função de sua grande capacidade produtiva, destaca-se no cenário mundial como um dos maiores países exportadores de produtos agrícolas e minerais. Para a movimentação nacional de cargas, faz-se necessário transporte por dois principais modais, o ferroviário e o terrestre, este utiliza como principal meio as rodovias, as quais tem um fluxo exacerbado de veículos, provocando, devido a estrutura da malha viária nacional antiga e com baixo suporte, proporcionando perdas significativas durante o transporte. Dessa forma, os municípios que estão entre o caminho da exportação, e, principalmente, os municípios das regiões portuárias, enfrentam a situação de descaso e falta de apoio com relação aos processos de gestão do espaço e, conseqüentemente, baixa eficiência nas ações de mitigação.

As perdas podem ser caracterizadas como grãos, poeira, grãos processados, e outros resíduos, necessitando de caracterizações específicas para determinar seu potencial de aproveitamento e/ou de poluição. Somente no caso da soja, de acordo com Neto; Costabile (2011) calcula-se que a perda anual alcance a cifra de R\$ 6,6 bilhões. No milho, o prejuízo seria de R\$ 1,4 bilhão, cerca de 92% das exportações de grãos embarcam em portos do Sul e do Sudeste, e apenas 8% pelo Norte e o Nordeste.

É bom lembrar que hoje a situação é caótica pelo fato de tudo o que é perdido, é escoado para os cursos d'água e/ou depositado ao longo das vias de acesso, com inúmeros transtornos para a população do entorno e/ou desencadeando problemas relacionados à saúde pública. Além disso, no caso do litoral do estado, vale salientar que a ação antrópica alterou de forma significativa a dinâmica hídrica na Bacia hidrográfica de Paranaguá, mais exatamente na desembocadura dos rios e na região portuária, favorecendo o crescimento populacional em áreas de mangue. Para Sánchez (2001), as substâncias nocivas introduzidas no solo ali permanecem, podendo poluir lençóis de água subterrânea, ou mesmo mananciais superficiais, além de afetar a biota.

Dimensionar o dano ambiental resultante da contaminação de áreas com resíduos sólidos é um dos mais tormentosos problemas designados à responsabilização civil por danos ambientais. Isso porque os impactos afetam o ecossistema como um todo, partindo-se da visão sistêmica de meio ambiente, que

abrange não apenas os recursos naturais, artificiais e culturais, mas todas as demais condições e influências que regem e abrigam a vida em todas as suas formas.

Assim, para eliminar ou reduzir os impactos ambientais decorrentes de contaminações, é fundamental que haja o reconhecimento da contaminação, a avaliação dos seus riscos ao homem e ao meio ambiente, e, finalmente, o controle da situação, através de medidas de remediação e monitoramento destes contaminantes e, quanto mais cedo forem tomadas as devidas providências, maiores as chances de recuperação dos terrenos do entorno do porto.

Como foi visto no decorrer, a população de Paranaguá, mais exatamente a da área retroportuária, está sujeita às mazelas relacionadas ao porto e à sua operacionalização. Vimos que os diferentes sujeitos estão expostos rotineira e continuamente à contaminações por elementos-traço, ou como mais comumente conhecidos, metais pesados, pois, em uma ordem crescente, foi possível observar que os níveis de concentração no solo para o Bloco Residencial $Zn > Cr > Cu > Pb > Ni$, para o Bloco Intermediário $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni$, e para o Bloco Industrial $Zn > Pb > Cr > Ni > Cu$ diga-se de passagem, o mais preocupante, pois erroneamente apresenta um Colégio Estadual, um colégio que chegou a comportar 1600 alunos em 40 turmas.

Notam-se que alguns dados que superam os valores máximos estabelecidos por lei, levando em consideração o que está no solo, sem contabilizar o material particulado em suspensão, que é facilmente absorvido pelas vias aéreas e cutâneas.

Apesar de, alguns elementos apresentarem valores abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA ou pelo CETESB, vale salientar que, cada estado ou município tem a autonomia de determinar os valores a serem considerados como referência de contaminação. Constantes desperdícios de cereais que favorecem o alimento e posteriormente a proliferação de roedores, vetores de doença, além dos alagamentos nas estações chuvosas, causados pelo mal planejamento urbano, que favorecem à exposição. Com a infiltração das águas da chuva, esses materiais podem ser carreados para os canais de escoamento fluvial, sendo transportados superficialmente para os mananciais e, dessa forma, facilitando a entrada dos metais na cadeia alimentar e conseqüente o acúmulo e contaminação e/ou permear as camadas dos locais de disposição e contaminar as águas subterrâneas.

Portanto, com base no exposto, determinado que o Bloco Testemunha é o VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE, para o solo da área portuária e

retroportuária do Porto de Paranaguá, fica mais do que claro que todos os elementos-traço apresentaram variação nos resultados em função da época de coleta. Além disso podemos definir que cada elemento-traço apresentou os seguintes comportamentos:

Cobre:

- O Bloco Residencial, na primeira campanha de campo, apresentou valores abaixo da referência na campanha. Para os demais, em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente no Bloco Intermediário.

Chumbo:

- O Bloco Residencial, na segunda campanha de campo, apresentou valores abaixo da referência na campanha. Para os demais, em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente no Bloco Intermediário.

Cromo:

- Em todas as campanhas de campo, apresentou valores acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente na segunda campanha de campo em todas as áreas estudadas.

Níquel:

- O Bloco Residencial, na segunda campanha de campo, apresentou valores abaixo da referência na campanha nos Blocos Industrial e Intermediário. Para os demais, em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente na área Industrial na primeira campanha.

Zinco:

- Em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFÊNCIA, indicando alta contaminação do solo.

Por fim, fica mais que claro que, a população das áreas estudadas está sujeita à contaminação pelos elementos-traço “metais pesados” que foram estudados neste trabalho, sejam eles absorvidos pelas vias aéreas, dérmica, oral e/ou placentária, tendo em vista que o principal causador destes distúrbios ambientais, assim como de outros já estudados, é o Porto Dom Pedro II e a sua operacionalização.

6 REFERENCIAL

ABRAHÃO, C. M. **Porto de Paranaguá: Transformações Espaciais Decorrentes do Processo De Modernização Capitalista e Integração Territorial entre os anos 1970 e 2010**. 295 p. Tese (Doutorado em Geografia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011

ANDA, A. N. **Relatório de movimentações de Fertilizantes**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br>>. Acesso em 19 de junho de 2014

ANTAQ. **Desempenho Portuário**. Disponível em: <<http://goo.gl/YeF2fN>>. Acesso em 14 de dezembro de 2014.

APPA. **Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina APPA**. Disponível em: <<http://goo.gl/Elke2L>>. Acesso em 03 de novembro de 2014.

ARAUJO, A. L. **Complexidade da acumulação de elementos químicos por árvores nativas da Mata Atlântica. Piracicaba**. Disponível em: <<http://goo.gl/iOPeYn>>

BARROS et. al. **Faturamento e volume exportado do agronegócio brasileiro são recordes em 2013**. Disponível em: <<http://goo.gl/J3FDiQ>>

BARROS et. al.. Teores de Metais Pesados e Caracterização Mineralógica de Solos do Cemitério Municipal de Santa Cândida, Curitiba, 2008. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 2008, v. 32, p.1763-1773. Disponível em: <<http://goo.gl/wNrXzD>>

BIGARELLA, J. J. Contribuição ao Estudo da Planície Litorânea do Estado do Paraná. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 1, p. 75-111. Disponível em: <<http://goo.gl/VGgjYx>>

BIGARELLA, J. J. **Matinho: Homem e Terra Reminiscências**. Curitiba: Fundação Cultural de Curitiba.

BOECHAT, C. L. **Bioremediação de solos contaminados por metais pesado em área de beneficiamento de minério de ouro**. 120 p.. Tese (Doutorado em Ciência do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004

BRASIL. Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes - DNIT. **Nomenclatura de Rodovias** In: DEPARATAMANEIO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM. 2011 Disponível em: <<http://goo.gl/lnambj>>

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução Nº 420, De 28 de Dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] União**. Brasília, 2009 . Disponível em: <<http://goo.gl/Od4y9d>>

BRUNETTO, G.. **Acidez do solo e calagem**. Slide. Disponível em: <<http://goo.gl/Xw4Fjs>>

BUSCHLE, B. N.. **Valores de referência de qualidade para Elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 49 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://goo.gl/VlxIAf>>

CAMARGO et. al.. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. IAC, Campinas, 2009. Disponível em: <<http://goo.gl/T1gxtL>>

CAMPOS, V. D.. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivares frutíferos, Município de Jundia**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. 160 p.. São Paulo. 2001. Disponível em: <<http://goo.gl/9vDk2j>>.

CARRANO, E.. **Composição e conservação da Avifauna da Floresta Estadual do Palmito, Paranaguá Paraná**. 138 p.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://goo.gl/CoLQT0>>

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo**. São Paulo. 2015. Disponível em: <<http://goo.gl/jkGQUA>>

COSTA, C. N., MEUER, E. J., LIMA, C. V., & SANTOS, R. C. (2012). **Contaminantes e Poluentes do Solo e do Ambiente**. Im E. J. MEUER, Fundamentos da Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

CUNHA, J.. **Mercado de Micronutrientes - Demanda e Oferta**. In: SEMINÁRIO SOBRE MICRONUTRIENTES APLICADOS À AGRICULTURA, 32 p.. São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://goo.gl/jiXHMU>>

DNIT. (20 de 10 de 2014). **DEPARATAMANO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM**. Fonte: www.dnit.gov.br: <http://www.dnit.gov.br/rodovias/rodovias-federais/nomeclatura-das-rodovias-federais/rodovias-transversais.pdf>

DUFFUS, J. H.. Heavy Metals – a Meaningless term? **Pure Appl. Chem. IUPAC**, v.74 n. 5, p. 793–807. Disponível em: <<http://goo.gl/BjqZh3>>

ELIAS, M. B.. Diminuição da sazonalidade de importação de fertilizantes: impacto no mercado de fretes agrícolas. **Biblioteca ESALQ-LOG**, p. 24. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://goo.gl/zCvSMd>>

EMBRAPA. Manual de Métodos e Análise em Solo. 2 ed.. EMBRAPA-CNPQ. Rio de Janeiro, 1997

FADIGAS et. al.. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, Campinas, 2002. Disponível em: <goo.gl/Ojkw5m>

GIASSON, E. (2012). **Introdução ao Estudo dos Solos**. Em E. J. MEUER, Fundamentos de Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

GOMES, M. R.; ROGÉRIO, M. M.; TIRAPÉGUI, J.. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Rev. Bras. Med. Esporte**, vol.11, no.5, p. 262-267. Niterói, 2005. Disponível em: <http://goo.gl/Ky4A8R>

GONÇALVES, M. F.. **Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb, Zn na bacia do Rio Barigüi e identificação de suas fontes potenciais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) p.152. Curitiba, 2008. Disponível em: <http://goo.gl/HVzpWi>

GUILHERME; MARCHI. **Metais em fertilizantes inorgânicos: Avaliação de risco à saúde após a aplicação**. v. 1, nº1, p. 154. São Paulo, 2004. Disponível em: <http://goo.gl/AA49M2>

ANTONELLI, D.; SANTOS, L. L. **Gazeta do Povo**. 23 de fevereiro de 2015. Ferrovia 130 anos. Paranaguá-Curitiba. Curitiba Parte 1. Disponível em: <http://goo.gl/lp2iE9>

HERINGER, **Mercado Brasileiro de Fertilizantes**, 2015. Disponível em: <http://goo.gl/qv0wtw>

IAP, Instituto Ambiental do Paraná. **Unidades de Conservação do Estado do Paraná**. Disponível em: <http://goo.gl/IEc7Sn>

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira**. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <http://goo.gl/CF3LI6>

KRUG et. al.. Dinâmica espaço-temporal de manguezais no Complexo Estuarino de Paranaguá e relação entre decréscimo de áreas de manguezal e dados sócio-econômicos da região urbana do município de Paranaguá – Paraná. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO. 21-26 de abril de 2007, **Anais eletrônicos**. Florianópolis, 2007. p. 2753-2760. Disponível em: <http://goo.gl/nYHxQQ>

KUMMER et al., L. (2011). Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35 nº.6, p.2005-2018, 2011. Disponível em: <http://goo.gl/bfk3kf>

LEFF, E.. **Ecologia, Capital e Cultura** – A territorialização da racionalidade ambiental Ed. Vozes. Petrópolis, 2009. ISBN: 857114091X

LIMA, D. P.. **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados na Água e nos Peixes da Bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil**.

Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical), Universidade Federal do Amapá. p.147. Macapá, 2013. Disponível em : <<http://goo.gl/vHibP6>>

LÜCK, C. J.. **Paranaguá: grande mar redondo: aqui nasceu o Paraná**. Ed.: Ponto Design. Curitiba, 2009.

MAACK, R.. **Geografia física do Estado do Paraná**. Ed.: BDT/UFPR/IBPT. ISBN: 978-85-7798-140-3. Curitiba, 1981.

MACHADO et al., M. E.. Análise e avaliação da distribuição de metais pesados em um antigo aterro de resíduos sólidos urbanos "Aterro Invernadinha". **Evidência**, v. 11, ed. 2, p. 69-82. Disponível em: <<http://goo.gl/E1CfW3>>

MEUER, E.. **Fundamentos de Química do Solo**. ed. 2. Ed. Gênese. Porto Alegre, 2000.

MEUER, E. J., BISSANI, C. A., & CARMONA, F. C. (2012). **Solos Ácidos e Solos afetados por sais**. Im E. J. MEUER, Fundamentos da Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

MICHAELLIS. (s.d.). **Michaellis on-line**. Disponível em: <<http://goo.gl/osDzHB>>

Moreira FR, M. J. (2004). Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v. 15, ed. 2, p. 119-129. Disponível em: <<http://goo.gl/iWVjeV>>

NASCIMENTO, J. C.. **Atributos físico químico de solos na área industrial de Araucária - PR**. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) Universidade Federal do Paraná. p. 38. Curitiba, 2014. Disponível em: <<http://goo.gl/XJSU7Z>>

NETO, G.,; COSTABILE, L.. Análise quantitativa das perdas no transporte e armazenagem de grãos em molhadura, perdas no transporte e contaminação por pragas: um estudo de caso malsucedido na contratação do operador logístico para carga seca a granel. In: VIII SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA. **Anais eletrônicos**.. Resende, 2011. p.16. Disponível em : <<http://goo.gl/9ZjvaM>>

OGA, S.. **Fundamentos de Toxicologia**. v. 2, ed. Atheneu. São Paulo, 2003.

PARANAGUÁ. **Prefeitura Municipal de Paranaguá: História do município**. Paranaguá, 2015. Disponível em: <<http://goo.gl/qlpgrK>>

PARANAGUÁ, P. M.. **Plano Municipal de Saneamento Básico**. v. 1, p. 159. Paranaguá, 2011. Disponível em : <<http://goo.gl/C1z1nL>>

_____. **Plano Municipal de Saneamento Básico**. v. 2, p. 334. Paranaguá, 2011. Disponível em : <<http://goo.gl/C1z1nL>>

_____. **Plano Municipal de Saneamento Básico**. v. 3, p. 112. Paranaguá, 2011. Disponível em : <<http://goo.gl/C1z1nL>>

PELOZATO et. al.. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, 2011, v. 10, nº. 1, p. 54-61. Disponível em: <<http://goo.gl/5B7dZW>>

PIRES, A. C.. **Interação dos Metais Zn⁺² e Pb⁺² com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://goo.gl/GSy2yw>>

PONTES, et. al. (2009). Problemas logísticos na exportação brasileira da soja em grão. **SISTEMAS; GESTÃO**, v. 4 ed. 2, p.155-181. Disponível em: <<http://goo.gl/gCWrp9>>

QUEIROZ, G. M.. **Caracterização da ictiofauna demersal de duas áreas do complexo estuarino de Paranaguá, Paraná**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná, 2005. Disponível em: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/3824/DissertacaoGUI.pdf?sequence=1>

RIBEIRO, M. A. (2013). **Contaminação de Solo por Metais Pesados**. Lisboa, Portugal. Fonte: <https://goo.gl/Gd1Eqf>

ROBAINA et. al.. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos sinos, RG. **Rev. Inst. Geol.** v.23 n.2 São Paulo, 2002. Disponível em: <[doi:http://dx.doi.org/10.5935/0100-929X.20020008](http://dx.doi.org/10.5935/0100-929X.20020008)>

RODELLA, A. A.. Legislação sobre teores de contaminantes em fertilizantes - estudo de um caso. **Rev. Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 2005, v.29, p.797-801. Disponível em: <<http://goo.gl/i5Lbj4>>

ROMEIRO, A.. Desenvolvimento sustentável: uma perspectiva econômico-ecológica. **Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo**, v. 26, São Paulo, 2012. Disponível em <<http://goo.gl/eCpOBk>>

ROVEDA et al., L. F.. Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grange, 2014, v.18, nº 8, p. 819-825. Disponível em <[doi:10.1590/1807-1929](http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929)>

SACHS, I.. **Rumo à ecossocioeconomia**: teoria e prática do desenvolvimento. Ed.Cortez. São Paulo 2007.

SÁNCHEZ, L. E.. Revitalização de Áreas Contaminadas. In: D. RODRIGUES, F. E. ALVES,; S. H. NUMA, **Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. I.S.B.N.: 9788587803313

SCOLMEISTER, D.. **Biodisponibilidade de Metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SEZERINO, F. D.. Problemáticas Socioambientais e de gestão da Floresta Estadual do Palmito no Litoral do Paraná. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, **Anais eletrônicos** Goiânia, 2012, 19-22 de novembro de 2012, p. 10. Disponível em: <<http://goo.gl/vkzfAz>>.

SHEN et.al, S. (2001). Extraction of Cr(III) and other metals from tannery sludge by mineral acids. **Environ Technol**, v. 22, nº 9, p. 1007-1014. Disponível em: <<http://goo.gl/2353ZZ>>

SILVA et. al, C. S.. Balanço Mineral Brasileiro. p.692. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ministério de Minas e Energia** 2001. Disponível em: <<http://goo.gl/R6vvQT>>

SILVA. (2008). **Avaliação Espaço-Temporal de Metais Pesados no Rio Paraíba do Sul e Rio Imbé por meio de Plantas De Eichhornia crassipes (Mart.) Solms (Aguapé), Séston e Sedimento**. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacázes, Rio de Janeiro.

SILVA et. al., F. M.. Extração de cromo (iii) de lodo de curtume por biolixiviação e ácido sulfúrico. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais eletrônicos**, Campo Grande, 2005, p. 1-7. Disponível em: <<http://goo.gl/3SZ8ej>>

SILVA, F.. **Assistat** - assistência estatística, versão 7.7 (Beta). Campina Grande, 2001. UFCG. Disponível em: <http://www.assistat.com/>

SILVA, L. B.. **Avaliação Espaço-Temporal de Metais Pesados no Rio Paraíba do Sul e Rio Imbé por meio de Plantas de Eichhornia crassipes (Mart.) Solms (Aguapé), Séston e Sedimento**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacázes, 2008, p.116. Disponível em: <<http://goo.gl/GcngQV>>

SILVA, L. S., et. al. (2012). **Composição da fase sólida orgânica do solo**. Em E. J. MEUER, Fundamentos de Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

SILVA, V.. Variáveis de acidez em função da mineralogia do solo. 2006. p. 93. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná, 2006. Disponível em: <>

SOUSA, J. K. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís Maranhão**. 2009. p. 110. Tese (Doutorado em Química analítica) - Universidade Federal da Paraíba, 2009. Disponível em: <<http://goo.gl/PJbuxE>>

SOUZA, F. X. et. al.. Drenagem urbana do Canal do Anhaia. HARPIA - **Revista de Divulgação Científica e Cultural do Isulpar**, 2011, p. 63-82. Disponível em: <<http://goo.gl/nLvoYJ>>

SOUSA, R. O., et. al. (2012). **Solos Alagados (Reações de Redox)**. Em E. J. MEUER, Fundamentos da Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

TEIXEIRA, R. S.. **Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008. p.253. Disponível em: <<https://goo.gl/j9tAec>>

TONETTI et. al.. Alagamentos frequentes na área urbana de Paranaguá-PR. **Geografia**, 2013, v. 22, nº 2, p. 43-56. Disponível em <<http://goo.gl/PWl3rM>>

UFPR; FUNPAR.. **Plano diretor de desenvolvimento integrado**. Volume I. Paranaguá, 2007. Disponível em: <<http://goo.gl/051Wu8>>

TROEH, F. R., & THOMPSON, L. M. (2007). **Solos e Fertilidade do Solo**. São Paulo: Editora Andrei.

UFSC, C. S.. **Plano Mestre do Porto de Paranaguá**. Florianópolis, 2013, p. 517. Disponível em: <<http://goo.gl/lw3vmb>>

US.EPA.. Method 3050B – Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. **U.S. Environmental Protection Agency – Usepa**, 2007, p. 12., Disponível em: <<https://goo.gl/3SpdkR>>

VANHONI, F.; MENDONÇA, F.. O Clima do Litoral do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Climatologia**, 2008, v. 3, p. 49-63. Disponível em: <<http://goo.gl/bm8UgS>>

VANZ, A., et. al. (2003). Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. **Química Nova**, 2003, v. 26, nº 1, p. 25-29. Disponível em: <<http://goo.gl/lz8T6x>>

WONS, I.. **Geografia do Paraná**. Curitiba, 1982. Ed.4 Ensino Renovado. p. 172. CDD 918.162

ZHOURI, A.; LASCHEFSKI, K.. **Desenvolvimento e conflitos ambientais**. Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://goo.gl/KpKbS1>>

7. ANEXOS

ANEXO 1 – RELATÓRIO DE FERTILIZANTES E DEMAIS MANIPULADOS

A N T A Q - SISTEMA DE INFORMAÇÕES GERENCIAIS

Acesso Público

GED-GERÊNCIA DE ESTUDOS E DESEMPENHO PORTUÁRIO

Grupo de Mercadorias

14/12/2014 às 20:53:1

Grupo de Mercadorias e NCM

Ano: 2014

Descrição Grupo Mercadoria: FERTILIZANTES ADUBOS

Informações sujeitas a alterações. Data de emissão: 14/12/2014

Total de Registros Encontrados: 76

Descrição Mercadoria

FOSFATOS DE CALCIO,NATURAIS,NAO MOIDOS
 FOSFATOS ALUMINOCALCICOS,NATURS.CRE-FOSFATADO,N/MOIDOS
 FOSFATOS DE CALCIO,NATURAIS,MOIDOS
 FOSFATOS ALUMINOCALCICOS,NATURAIS,CRE-FOSFATADO,MOIDOS
 MONOCLORETO DE ENXOFRE
 DICLORETO DE ENXOFRE
 OUTROS DERIVADOS DO CLORETO
 OXITRICLORETO DE FOSFORO (CLORETO DE FOSFORILA)
 OXIDICLORETO DE CARBONO (FOSGENIO OU CLORETO CARBONILA)
 OUTROS OXICLORETO DOS ELEMENTOS NAO METALICOS
 SULFITO DE DISSODIO
 OUTROS SULFITOS DE SODIO
 OUTROS SULFITOS
 TIOSSULFATO DE AMONIO
 TIOSSULFATO DE SODIO
 OUTROS TIOSSULFATOS
 NITRITO DE SODIO
 NITRATO DE POTASSIO,COM TEOR EM PESO<=98% DE KNO3
 OUTROS NITRATOS DE POTASSIO
 NITRATO DE BISMUTO
 NITRATO DE CALCIO COM TEOR EM PESO<=16% DE NITROGENIO
 FOSFATO DE POTASSIO
 FOSFATO HIDROGENO-ORTOFOSFATO DE CALCIO (DICALCICO)
 OUTROS FOSFATOS DE CALCIO
 FOSFATO DE TRISSÓDIO
 OUTROS FOSFATOS
 TRIFOSFATO DE SODIO,GRAU ALIMENTICIO (FAO-OMS)

OUTS. TRIFOSFATOS DE SODIO (TRIPOLIFOSFATO DE SODIO)
 CARBONATOS DE AMONIO INCLUSIVE O COMERCIAL
 OUTROS CARBONATOS DISSODICOS
 CARBONATO DE CALCIO
 PEROXOCARBONATOS (PERCARBONATOS)
 OXIDO DE ESTIRENO
 ADUBOS OU FERTILIZANTES DE ORIGEM ANIMAL/VEGETAL, ETC.
 UREIA COM TEOR DE NITROGENIO >45% EM PESO
 OUTRAS UREIAS, MESMO EM SOLUCAO AQUOSA
 SULFATO DE AMONIO
 SULFONITRATO DE AMONIO
 OUTS. SAIS DUPLOS/MISTURAS, DE SULFATO/NITRATO DE AMONIO
 NITRATO DE AMONIO, MESMO EM SOLUCAO AQUOSA
 MISTURAS DE NITRATO DE AMONIO C/CARBONATO DE CALCIO, ETC
 NITRATO DE SODIO, NATURAL, COM TEOR DE NITROGENIO ≤ 16.3%
 OUTROS NITRATOS DE SODIO, NATURAIS
 OUTROS NITRATOS DE SODIO
 SAIS DUPLOS E MISTURAS DE NITRATOS DE CALCIO E AMONIO
 CIANAMIDA CALCICA
 MISTURAS DE UREIA C/NITRATO DE AMONIO, EM SOL. AQUOSA, ETC
 OUTS. ADUBOS OU FERTILIZ. MINERAIS/QUIMICOS, NITROGENADOS
 SUPERFOSFATO, TEOR DE PENTOXIDO DE FOSFORO (P₂O₅) ≤ 22%
 SUPERFOSFATO, TEOR DE PENTOXIDO DE FOSFORO, 22%
 SUPERFOSFATO, TEOR DE PENTOXIDO DE FOSFORO (P₂O₅) > 45%
 ESCORIAS DE DESFOSFORACAO
 HIDROGENO-ORTOFOSFATO DE CALCIO, TEOR DE P₂O₅ ≤ 46%
 OUTROS HIDROGENOS-ORTOFOSFATOS DE CALCIO
 OUTROS ADUBOS OU FERTILIZ. MINERAIS/QUIMICOS, FOSFATADOS
 CARNALITA E OUTROS SAIS DE POTASSIO, NATURAIS, EM BRUTO
 CLORETO DE POTASSIO, TEOR DE OXIDO DE POTASSIO (K₂O) ≤ 60%
 OUTROS CLORETO DE POTASSIO
 SULFATO DE POTASSIO, TEOR DE OXIDO DE POTASSIO (K₂O) ≤ 52%
 OUTROS SULFATOS DE POTASSIO
 SULFATO DUPLO DE POTASSIO E DE MAGNESIO, TEOR DE K₂O > 30%
 OUTROS ADUBOS OU FERTILIZ. MINERAIS/QUIMICOS, POTASSICOS
 ADUBOS OU FERTILIZANTES EM TABLETES/EMBALAGENS P ≤ 10KG
 ADUBOS OU FERTILIZANTES C/NITROGENIO, FOSFORO E POTASSIO
 HIDROGENO-ORTOFOSFATO DE DIAMONIO, TEOR ARSENIO ≥ 6MG/KG
 OUTROS HIDROGENOS-ORTOFOSFATOS DE DIAMONIO
 DIIDROGENO-ORTOFOSFATO DE AMONIO, INCL. MIST. HIDROGEN. ETC
 ADUBOS OU FERTILIZANTES C/NITRATO E FOSFATO
 OUTS. ADUBOS/FERTILIZ. MINER. QUIM. C/NITROGENIO E FOSFORO
 ADUBOS OU FERTILIZANTES C/FOSFORO E POTASSIO
 NITRATO DE SODIO POTASSICO, TEOR DE N ≤ 15% E K₂O ≤ 15%
 OUTROS NITRATOS DE SODIO POTASSICO
 OUTS. ADUBOS/FERTILIZ. MINER. QUIM. C/NITROGENIO E POTASSIO
 ADUBOS OU FERTILIZANTES FOLIARES CONT. ZINCO OU MANGANES
 LIXOS MUNICIPAIS
 LAMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS